

**DISTRIBUTION SPATIALE ET TEMPORELLE DES NUTRIMENTS ET LIMITATIONS DE LA FIXATION
D'AZOTE EN FORÊT BORÉALE QUÉBÉCOISE**

par

Pauline Le Monier

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Août 2019

Le 23 août 2019

*le jury a accepté le mémoire de Madame Pauline Le Monier
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Jean-Philippe Bellenger

Directeur de recherche

Département de chimie

Professeur Robert Bradley

Codirecteur de recherche

Département de biologie

Professeur Céline Guéguen

Évaluatrice interne

Département de chimie

Professeur Pedro Segura

Président-rapporteur

Département de chimie

SOMMAIRE

En forêt boréale, l'azote est le principal élément limitant la production primaire. Les principaux apports d'azote se font par la fixation biologique d'azote (FBA) réalisée par des cyanobactéries associées aux mousses. La FBA est limitée dans beaucoup d'écosystèmes par la disponibilité des nutriments indispensables à son fonctionnement (P, Mo, Fe). L'importance de la limitation de la FBA par les nutriments en forêt boréale ainsi que les paramètres permettant de prédire ces limitations sont encore mal connus.

Cette étude vise à (i) mieux caractériser les nutriments présents dans les mousses, leurs origines (atmosphère versus sol) ainsi que leurs variations au cours de la saison de croissance et entre espèces de mousses, (ii) évaluer de manière plus systématique la limitation de la FBA par P, Mo et explorer la limitation potentielle par Fe et S et (iii) évaluer si la composition élémentaire des mousses permet de prédire la limitation de la FBA par les nutriments.

Pour cela, j'ai caractérisé le contenu élémentaire de deux espèces de mousses, la FBA ainsi que la réponse de la FBA à des ajouts de nutriment sur ces deux espèces de mousses majoritairement présentes le long d'un transect sud / nord de 1000 km, partant des rives du St-Laurent jusqu'au Lac Albanel. Nous avons ainsi montré que les mousses de la forêt boréale québécoises sont pauvres en métaux et riches en P par rapport au reste du sol. Ces résultats pourraient expliquer pourquoi la FBA est limitée par les métaux (Mo) mais pas par le P en milieu boréal. Nous avons pu mettre en évidence que la litière est la source majeure de nutriments pour les mousses dans les milieux peu anthropisés et que les dépôts atmosphériques n'ont qu'une influence mineure sur la composition élémentaire des mousses. Une augmentation des dépôts atmosphériques pourrait ainsi influencer la FBA et ces limitations. Nous avons observé un gradient dans les contenus en nutriments entre le sud et le nord de la forêt boréale du Québec, mais également des variations significatives dans le contenu total en Mo et en P au cours de la saison de croissance. Cependant, ces variations ne semblent pas être corrélées aux variations de la FBA ni à sa réponse aux ajouts de nutriments (Mo, P).

Nous avons confirmé que la FBA est limitée par le Mo mais pas par le P et que cette limitation est variable au cours de la saison et selon l'espèce de mousse. En effet, la limitation en Mo de la FBA n'a été observée que chez l'espèce *Pleurozium schreiberi* et en fin de saison de croissance. Nous avons également

confirmé la présence d'une valeur seuil de déposition d'azote au-dessus de laquelle la FBA est inhibée. Finalement, aucune limitation de la FBA par le Fe et le S n'a été observé.

Ces résultats montrent que la concentration totale en nutriments est un mauvais prédicteur de la limitation de la FBA. Une caractérisation plus poussée de la biodisponibilité des nutriments d'intérêt pour les cyanobactéries fixatrice d'azote habitants les mousses permettrait une prédiction plus efficace. Un tel outil serait important afin de mieux prédire l'impact des changements atmosphériques sur la FBA réalisées dans les mousses en forêt boréale. Les résultats montrant une contribution importante de la litière à la composition élémentaires des mousses invitent à mieux comprendre comment sont faits les transferts de nutriments entre les mousses et la litière.

Mots clés : fixation biologique d'azote, molybdène, phosphore, limitations, forêt boréale, *Pleurozium schreiberi*, *Ptilium crista-castrensis*

REMERCIEMENTS

Je souhaiterais remercier le Pr Jean-Philippe Bellenger de m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son laboratoire. Je le remercie aussi de sa disponibilité, de sa patience et de ses bons conseils. Je remercie également mon co-directeur, Robert Bradley, pour ses conseils dans les préparations de terrain et les statistiques.

Je remercie les Prs Pedro Segura et Céline Guéguen qui ont accepté de relire ce mémoire.

Je remercie Philippe Venne pour son aide, ses conseils et le suivi de mes analyses ICP-MS.

Je remercie aussi les collègues du laboratoire de Jean-Philippe Bellenger pour les échanges (pas toujours !) constructifs. En particulier Romain Darnajoux pour les interminables discussions menées sur le terrain, et la transmission de ses nombreuses connaissances autant sur le terrain que dans le laboratoire.

Merci aussi à Crysta Spino et Amandine Malclès, les stagiaires qui m'ont aidées à collecter, préparer et analyser les quelques 2000 échantillons de mousses nécessaires à mon travail.

Un grand merci à mes colocos, Pauline Toni, Lisa Lahens et Amaël Le Squin, pour les soirées crêpes, Game of Thrones ou le Meilleur Pâtissier, sans qui ces 3 hivers au Québec m'auraient paru beaucoup plus longs.

Merci à mes parents de m'avoir transmis cette volonté de découvrir le monde et d'avoir pris soin de mon chien pendant ces 3 ans.

Je remercie aussi Hipolito Treffinger, pour tout son soutien malgré la distance.

Pour finir, je remercie le programme des chaires de recherches du Canada et les organismes du Centre de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et AgroPhytoSciences pour les subventions qui m'ont permis de mener à bien ce projet.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	I
REMERCIEMENTS	III
TABLE DES MATIERES	IV
LISTE DES ABREVIATIONS.....	VII
LISTE DES TABLEAUX	VIII
LISTE DES FIGURES	X
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 NOTIONS THEORIQUES	6
1.1. La forêt boréale	6
1.1.1. Localisation	6
1.1.2. Végétation	6
1.1.3. Pédologie.....	7
1.1.4. Effet du changement climatique sur la forêt boréale	7
1.2. Azote	9
1.2.1. Cycle de l’azote	9
1.3. Fixation biologique d’azote	11
1.3.1. Importance des mousses	12
1.3.2. Nitrogénase	13
1.3.3. Effets des facteurs abiotiques sur l’activité de la Nase.....	14
1.3.4. Limitation de la FBA par les métaux et le phosphore	15
1.3.4.1. Le Molybdène	16
1.3.4.2. Le Phosphore.....	17

CHAPITRE 2 MATERIEL ET METHODE	19
2.1 Description des échantillonnages	19
2.1.1. Échantillonnage des carottes de sol	19
2.1.2. Échantillonnage des mousses	21
2.1.3. Échantillonnage des eaux de précipitations	21
2.2 Préparation des échantillons.....	22
2.2.1. Minéralisation des mousses, sols et eaux de précipitations	22
2.2.1.1. <i>Sols</i>	22
2.2.1.2. <i>Mousses</i>	23
2.2.1.3 <i>Eaux de précipitation</i>	24
2.2.2. Ajouts de nutriments et mesure de la FBA	24
2.2.2.1 <i>Ajouts de Mo et de P</i>	24
2.2.2.2 <i>Ajouts de Fe et de S</i>	25
2.2.2.3 <i>Ajouts de Na</i>	26
2.3. Analyses élémentaires par spectrométrie de masse	26
2.4. Mesure de la fixation d'azote par réduction de l'acétylène	27
2.5 Traitement des données	28
2.5.1. Analyses statistiques	28
2.5.2. Calculs des flux de métaux et des coefficients de transfert de masse	28
2.5.2.1 <i>Coefficient de transfert de masse</i>	28
2.5.2.2 <i>Flux atmosphériques de métaux</i>	29
CHAPITRE 3 CARACTERISATION ELEMENTAIRE DES MOUSSES DE LA FORET BOREALE QUEBECOISE	30
3.1 Hypothèse 1 : Les mousses sont pauvres en métaux et en P par rapport au reste du sol ce qui induirait les limitations de la FBA par les nutriments (Mo, P).....	30

3.2 Hypothèse 2 : La composition en nutriments des mousses varie en fonction de la latitude.....	32
3.3 Hypothèse 3 : Les dépôts atmosphériques contribuent de manière importante aux concentrations en nutriments dans les mousses	35
3.4 Hypothèse 4 : Variations saisonnières des contenus en métaux des mousses	39
3.5 Hypothèse 5 : Différences inter-espèces du contenu en métaux des mousses.....	42
3.6 Hypothèse 6 : La disponibilité de l'azote pour les plantes n'a pas d'effet significatif sur les quantités de Mo contenues dans les sols de la forêt boréale.....	46
CHAPITRE 4 DISTRIBUTION SPATIALE ET TEMPORELLE DE LA LIMITATION PAR LES NUTRIMENTS DE LA FBA REALISEE PAR LES CYANOBACTERIES EN ASSOCIATION AVEC DES MOUSSES A L'ECHELLE DE LA FORET BOREALE QUEBECOISE.....	49
4.1 Hypothèse 1 : Évaluation de la FBA à l'échelle d'un transect sud / nord de la forêt boréale québécoise : la FBA est plus importante aux plus hautes latitudes car les dépôts azotés sont moins abondantes.	49
4.2 Hypothèse 2 : La limitation de la FBA en Mo et en P est plus importante au nord qu'au sud.	51
4.3 Hypothèse 3 : Il existe une limitation de la FBA par le Fe en milieu boréal québécois.....	56
4.4 Hypothèse 4 : Il existe une limitation en S de la FBA en milieu boréal québécois	60
CONCLUSION	63
BIBLIOGRAPHIE	66
ANNEXE 1	78
ANNEXE 2	87

LISTE DES ABRÉVIATIONS

FBA	Fixation biologique d'azote
Nase	Nitrogénase
ARA	Acetylene Reduction Assay
EDTA	Éthylène Diamine Tétra-Acétique
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
GC-FID	Gaz Chromatography Flame Ionisation Detector

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Concentration des solutions de traitement en Mo et en P apportées.....	25
Tableau 2 : Concentration des solutions de traitement en S et en Fe apportées.	26
Tableau 3 : Paramètres d'utilisation du GC.	27
Tableau 4 : Contenus en Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, W, Tl, Pb en ppm dans les mousses collectées en juin et septembre 2017 sur les différents sites du transect. Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 répliques \pm SD et nd correspond aux valeurs non détectées par ICP-MS.....	33
Tableau 5 : Quantités de métaux en ppm mesurées dans les mousses en cours de la saison de croissance de l'été 2016 sur le site de Tirasse. Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 répliques \pm SD, et nd correspond à des valeurs non détectées par ICP-MS.....	39
Tableau 6 : Contenus moyens (\pm SD) en micronutriments (ppm) des espèces <i>Pleurozium schreiberi</i> et <i>Ptilium crista-castrensis</i> collectées en juin et septembre 2017 sur les sites du transect. Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 répliques \pm SD.....	44
Tableau 7 : Quantités de métaux en ppm mesurées dans les carottes de sols prélevées sur les parcelles de l'expérience d'ajout de 15N sur le site de Tirasse. (T : Traitement témoin, N*3 : Traitement 3*N dans les dépôts atmosphériques, N*10 : Traitement 10*N dans les dépôts atmosphériques, L : Litière, M : Mousse, F : Horizon de fermentation, H : Horizon d'accumulation de la matière organique, 0-20 ; 20-40 ; 40-60 : Horizons minéraux). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 répliques \pm SD.	46
Tableau 8 : Quantités de métaux en ppm mesurées dans les carottes de sols prélevées sur les parcelles de l'expérience d'ajout de 15N sur le site de La Flamme. (T : Traitement témoin, N*3 : Traitement 3*N dans les dépôts atmosphériques, N*10 : Traitement 10*N dans les dépôts atmosphériques L : Litière, M : Mousse, F : Horizon de fermentation, H : Horizon d'accumulation de la matière organique, 0-20; 20-40; 40-60 : Horizons minéraux). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 répliques \pm SD.	47
Tableau 9: Valeurs ARA en nmol C ₂ H ₂ /h / g mesurées dans l'espèce <i>Pleurozium schreiberi</i> pour les traitements témoins (T) au Mo et au P appliqués au mois de juin et septembre 2017 sur les mousses	

collectées sur les sites du transect. (*° p<0.05, ** : p<0.01, ***° p<0.001). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 répliques ± SD.....	52
Tableau 10: Valeurs ARA en nmol C ₂ H ₂ /h / g mesurées dans l'espèce <i>Ptilium crista castrensis</i> et <i>Hylocomium splendens</i> (site de La Flanme pour les traitements témoins (T) au Mo et au P appliqués au mois de juin et septembre 2017 sur les mousses collectées sur les sites du transect. (*° p<0.05, ** : p<0.01, ***° p<0.001). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 répliques ± SD.	52
Tableau 11: Valeurs ARA en nmol C ₂ H ₂ /h/g mesurées dans l'espèce <i>Pleurozium schreiberi</i> pour traitements témoin (T) et au fer (Fe) appliqués aux mois de juin et septembre 2017 sur les mousses collectées sur les sites du transect. (* p<0.05, ** : p<0.01, *** p<0.001). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 répliques ± SD	57
Tableau 12 : Valeurs ARA en nmol C ₂ H ₂ /h / g mesurées dans l'espèce <i>Ptilium crista castrensis</i> et <i>Hylocomium splendens</i> (site de La Flanme) pour les traitements témoin (T) et au fer (Fe) appliqués aux mois de juin et septembre 2017 sur les mousses collectées sur les sites du transect (* p<0.05, ** : p<0.01, *** p<0.001). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 répliques ± SD.....	58

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation de la forêt boréale.	6
Figure 2 : Coupe d'un podzol.	7
Figure 3 : Répartition des zones de limitation en N, P (Wang <i>et al.</i> 2010).	9
Figure 4 : Cycle de l'azote en forêt boréale.	10
Figure 5 : Carte des dépôts d'azote inorganique total au Québec. (Houle, communication personnelle).	11
Figure 6 : Tapis de mousses en forêt boréale.	12
Figure 7 : Structure de la nitrogénase (Howard & Rees, 2006).	14
Figure 8: Variations saisonnières de la fixation d'azote dans des mousses en forêt boréale. D'après DeLuca <i>et al.</i> , 2002b.	15
Figure 9 : Cycle du Mo hypothétique en forêt tempérée. D'après Wichard <i>et al.</i> , 2009.	17
Figure 10: Carte de localisation des sites de prélèvements.	19
Figure 11 : Pessière à mousses.	20
Figure 12: Photographie d'un pluviomètre situé sur le site de Tirasse.	22
Figure 13 : Préparation des mousses pour l'expérience d'ajouts de Mo et P et de mesure de la FBA par ARA.	24
Figure 14 : Rapport des quantités de Mo et P contenues dans les différents horizons du sol (F, H, 0-20, 20-40 et 40-60) sur les quantités de métaux contenus dans les mousses pour chacun des sites de prélèvements. La ligne noire représente le rapport des quantités de métaux contenues dans les mousses sur lui-même. Avec i, l'horizon considéré.	31
Figure 15 : Variation spatiale des contenus en Mo et P en ppm dans les mousses collectées en juin et septembre 2017 sur le transect.	33

Figure 16 : Coefficients de transfert pour le Mo et le P calculés à partir des carottes de sol du site de Tirasse. Avec sur l'axe des ordonnées les différents compartiments du sol : L pour litière, M pour mousses, F pour horizon de fermentation et H pour Humus, 0 – 20 correspond aux 20 premiers cm de l'horizon minéral.....	36
Figure 17 : Relation entre la composition élémentaire (contenu en métaux par rapport au contenu en Al), des mousses et des dépôts atmosphériques (A), de la litière et de l'horizon minéral des sols (B), des mousses et des litières (C) et des mousses et de l'horizon organique des sols (D). Les ratios sont représentés ici après transformation logarithmique.....	37
Figure 18 : Quantités de Mo et P en ppm mesurées dans les mousses en cours de la saison de croissance de l'été 2016 sur le site de Tirasse.....	39
Figure 19 : Contenu en métaux des précipitations en ppm sur le site de Tirasse en 2014. Les échantillons pour les mois de février et septembre n'existent pas.	41
Figure 20: FBA mesurée dans les mousses <i>Pleurozium schreiberi</i> et <i>Ptilium crista-castrensis</i> collectées en juin 2017 sur les sites du transect.....	43
Figure 21 : Variations des contenus Mo et P mesurés dans les espèces <i>Pleurozium schreiberi</i> et <i>Ptilium crista-castrensis</i> collectées en juin et septembre 2017 sur les sites du transect.....	44
Figure 22 : Dépôts d'azote en kg / ha / an (ligne) et moyenne de la mesure de la FBA par ARA en nmolC2H2 / g / h (barre) pour toutes les espèces de mousses et les deux périodes d'échantillonnage en fonction des sites de collecte du transect.....	50
Figure 23 : Effet des ajouts de Mo sur la FBA sur deux espèces de mousses collectées sur les sites du transect à la fin du mois de septembre 2017.	54
Figure 24 : Effet des ajouts de P en quantités 10 fois supérieures à celles des dépôts atmosphériques sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'août 2018.....	55
Figure 25 : Effet des ajouts de Fe, en quantités 2, 5, 10 et 20 fois supérieures à celles des mousses et sous plusieurs formes, sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois de juillet 2018. (* $p < 0.05$, ** : $p < 0.01$, *** $p < 0.001$).	57

Figure 26 : Effet des ajouts de Fe en quantités 10 fois supérieures à celles des dépositions atmosphériques sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'aout 2018. C : traitement témoin, Fe : traitement au Fe.	59
Figure 27 : Effet des ajouts de S en quantités 5, 10 et 20 fois supérieures à celles des mousses sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'aout 2018. Les lettres minuscules indiquent les résultats statistiques pour l'espèce <i>Pleurozium schreiberi</i> et les lettres majuscules pour l'espèce <i>Ptilium crista-castrensis</i>	61
Figure 29 : Effet des ajouts de S en quantités 10 fois supérieures à celles des dépositions atmosphériques sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'aout 2018. -S : traitement témoin, +S : traitement avec ajout de S.	62
Figure 28: Effet des ajouts de Na sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'aout 2018. C : traitement témoin, Na : traitement avec ajout de Na.	62

INTRODUCTION

La forêt boréale couvre 11% des terres émergées sur Terre et représente 30% des forêts mondiales (Bonan & Shugart, 1989). Au Québec, la forêt boréale est exploitée pour le bois et le tourisme et son exploitation a contribué à 2% du PIB en 2016 (Ministère des forêts, de la faune et des parcs du Québec, 2017). La forêt boréale est également un puit de carbone important; ses sols, très riches, en matières organiques contiennent plus de 28 Pg de carbone et participent au stockage du carbone atmosphérique (Kurz *et al.*, 2013). Le principal élément limitant de la production primaire à l'échelle de la forêt boréale est l'azote (Vitousek & Howarth, 1991; Hobbie *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2010). Bien que les sols boréaux soient riches en azote, il est peu biodisponible car il est présent sous des formes organiques difficilement accessibles aux organismes ou relié à des acides humiques (DeLuca *et al.*, 2002b; Lupi *et al.*, 2013). La production primaire est donc fortement dépendante des entrées de nouvel azote dans les sols.

Les deux sources de nouvel azote en milieu boréal sont les dépôts atmosphériques et la fixation biologique d'azote (FBA) (Galloway *et al.*, 2004). Actuellement, les dépôts d'azote atmosphériques sont moins abondants en milieu boréal que dans d'autres écosystèmes (Galloway *et al.*, 2004; Dentener *et al.*, 2006; Gundale *et al.*, 2011) et au Québec, elles diminuent vers le nord (Houle *et al.*, 2015). C'est alors que la FBA devient majoritaire et est reconnue comme une source majeure de nouvel azote en forêt boréale (DeLuca *et al.*, 2002b). Depuis plusieurs années, une augmentation des dépôts d'azote a été observée (Vitousek *et al.*, 1997; Lamarque *et al.*, 2005; Galloway *et al.*, 2008; Gruber & Galloway, 2008). Cette augmentation liée aux activités anthropiques a tendance à se stabiliser en Amérique du nord, mais l'augmentation des précipitations et le développement de l'exploitation des Territoires du nord prévu par le Plan Nord¹ pourraient entraîner une variation de la répartition des dépôts azotés et notamment une augmentation de ces dépôts dans les zones à plus hautes latitudes.

La FBA est un processus réalisé par des microorganismes, qui consiste à transformer du diazote (N_2) en ammoniac (NH_3). Cette réaction très coûteuse en énergie n'a lieu que lorsque que l'azote (N) est peu biodisponible (Howard & Rees, 2006). En milieu boréal, cette réaction est réalisée majoritairement par des cyanobactéries en association avec des mousses (DeLuca *et al.*, 2002b). Cette réaction est catalysée par la nitrogénase (Nase) qui, pour fonctionner, a besoin de la présence de métaux : molybdène (Mo), vanadium (V), fer (Fe) et de phosphore (P) (Eady, 1996). La littérature rapporte que, dans les écosystèmes

de haute latitude, la FBA peut être limitée par la disponibilité du P (Zackrisson *et al.*, 2009) et du molybdène (Mo) (Silvester, 1989; Jean *et al.*, 2013; Rousk *et al.*, 2016). Cependant les résultats d'ajouts de P et Mo sont souvent variables d'une étude à l'autre ou encore spatialement et temporellement au sein d'une même étude. Ainsi, certaines études rapportent que l'ajout de P pourrait stimuler (Zackrisson *et al.*, 2009) la FBA dans les mousses, mais la revue de Dynarski & Houlton, (2018) indique que les ajouts de P sur les mousses de la forêt boréale n'ont, en général, pas d'effet sur la FBA. Les études de Rousk *et al.*, (2017) ont montré que le Mo et le P peuvent être co-limitants : le Mo limitant la FBA au début de la saison de croissance, le P devenant l'élément le plus limitant plus tard dans la saison. Des effets positifs de l'ajout de fer sur la FBA ont été observés en milieu tropical (Winbourne *et al.*, 2017). Considérant les besoins importants en Fe pour produire la Nase cette limitation pourrait exister en milieu boréal où les sols sont pauvres en fer (Duchaufour *et al.*, 1997), mais n'a jamais été évaluée. Enfin, le soufre (S) pourrait également être un élément limitant de la FBA (Anderson & Spencer, 1949). C'est un élément essentiel du cofacteur de la Nase, et l'article de Warshan *et al.*, (2017) a montré une forte activation de gènes du métabolisme du S par des cyanobactéries en association avec des mousses.

Bien que la disponibilité de ces éléments (P, Mo, Fe, S) joue un rôle important dans le contrôle de l'activité de la Nase dans les mousses, notre capacité à prédire la limitation de la FBA par ces derniers est très limitée. Ceci résulte de notre compréhension encore restreinte du cycle de ces nutriments dans les mousses. Les nutriments présents dans les mousses sont surtout étudiés dans le contexte du biomonitoring (Steinnes, 1995; Berg & Steinnes, 1997). Dans ce contexte, peu d'études sont faites sur des sites peu exposés aux dépôts d'origine anthropique, ou s'intéressent aux métaux indispensables à la FBA en milieu boréal (Bindler *et al.*, 1999; Reimann *et al.*, 2018). Même si la distribution et la dynamique du Mo commencent à être connus en milieu tempéré, ce n'est pas le cas en milieu boréal. Pour le phosphore, il existe quelques études (Schoenau *et al.*, 1989) sur la distribution et le cycle du P dans les sols de la forêt boréale (Chapin *et al.*, 1987).

Afin de mieux comprendre et de permettre une meilleure prédiction de la limitation de la FBA en Mo et en P notamment, en forêt boréale, il est important d'améliorer nos connaissances sur la distribution et l'origine des nutriments essentiels au fonctionnement de la Nase, en particulier dans les mousses.

Objectifs et hypothèses de recherche :

Le premier objectif de ce mémoire sera de caractériser la distribution spatiale et temporelle des contenus en P et en métaux, en particulier des métaux cofacteurs de la Nase (Fe, Mo, et V), dans des profils de sols de la forêt boréale afin d'évaluer si les mousses sont prédisposées à la limitation de la FBA par le P et les métaux.

Le second objectif visera à faire l'état des lieux de la FBA et de ses limitations en milieu boréal québécois.

Pour mon premier objectif, je testerai 6 hypothèses. *La première hypothèse est que les mousses sont un compartiment du sol pauvre en nutriments indispensables à la FBA (métaux et P).* Cette faible abondance de nutriments indispensables à la FBA expliquerait les limitations, notamment en Mo, rapportées dans la littérature. *La deuxième hypothèse est que les dépositions atmosphériques sont la source principale de métaux et de P pour les mousses.* En milieu tempéré et tropical, la FBA est plutôt localisée dans les horizons supérieurs du sol dont la litière. Kuzyakov & Domanski, (2000) ont démontré que la source majoritaire de nutriments pour les fixateurs présents dans les couches supérieures des sols est la litière. En forêt de conifères, les aiguilles sont rapidement enfouies dans les mousses et se retrouvent dans l'horizon organique où elles sont dégradées (Frego & Carleton, 1995). Les mousses ne possèdent pas de système racinaire leur permettant d'aller récupérer facilement leurs nutriments dans le sol (Smodiš *et al.*, 2004). De plus, les mousses sont utilisées dans de nombreuses études comme bioindicateurs de la déposition de pollutions atmosphériques (Steinnes, 1995; Meyer *et al.*, 2017). Ceci suggère que la déposition atmosphérique pourrait être une source principale de nutriments pour les mousses en milieux peu ou non anthropisés. *Ma troisième hypothèse est que le contenu en métaux et P des mousses va varier selon le gradient de dépositions atmosphériques et que les mousses les plus au nord contiendront moins de métaux que les mousses les plus au sud.* Cette hypothèse repose sur les observations récentes d'un gradient important de dépositions rapporté par Darnajoux *et al.*, (2015) chez d'autres cryptogames (cyanolichens) boréaux. Les dépositions en métaux et en P décroissent de manière très rapide avec la latitude. *Ma quatrième hypothèse est qu'il existe une variation saisonnière du contenu en métaux des mousses.* Une variation temporelle des limitations de la FBA par le Mo a été observée au cours de la saison de croissance de la végétation (Jean *et al.*, 2013; Darnajoux *et al.*, 2014; Rousk *et al.*, 2016). Actuellement l'origine des variations temporelles des limitations est hypothétique et est attribuée à des variations dans le contenu en nutriments des mousses. En considérant que les quantités de métaux contenus dans les mousses sont dépendantes des apports atmosphériques et de la croissance de la mousse,

et que les dépôts atmosphériques varient au cours de la saison (Couto *et al.*, 2003), nous pouvons supposer que les quantités de métaux présents dans la mousses, et donc les limitations potentielles, varient au cours d'une saison de croissance. *Ma cinquième hypothèse est qu'il existe une différence significative entre le contenu en métaux et P des espèces de mousses Pleurozium schreiberi et Ptilium crista castrensis.* Il existe une différence de FBA entre ces deux espèces et elle pourrait être liée à une différence de contenu en métaux et P. *Ma sixième et dernière hypothèse pour cet objectif est que les quantités de N apportées aux plantes n'a que peu d'influence sur les concentrations en métaux dans les mousses.* Wichard *et al.*, (2009) ont proposé l'existence d'un mutualisme entre les arbres et les fixateurs d'azote du sol pour l'échange de micronutriments et de N. Lors de carence en N, le Mo présent dans les sols serait capté par les arbres et redistribué aux fixateurs à la surface du sol par l'intermédiaire de leur litière afin de stimuler la FBA. En échange, la stimulation de la FBA permettrait d'accroître la disponibilité de N pour les arbres. Cependant, ce modèle de mutualisme entre les fixateurs d'azote et les arbres, établi par des études en milieux tropical et tempéré, est peu probable en forêt boréale. Contrairement aux forêts tempérées et tropicales où la FBA est très active dans la litière, la mousse est le principal site de FBA en forêt boréale. Comme décrit plus haut, la litière n'aurait que peu d'interactions avec la mousse, ce qui limiterait l'apport de nutriments aux mousses par les mécanismes de transfert via la litière. De plus, en milieu boréal, la mousse et les arbres sont en compétition pour l'acquisition d'azote (Gundale *et al.*, 2011), ce qui renforce l'idée que l'arbre a peu de bénéfices à stimuler la FBA dans les mousses en leur transférant plus ou moins de nutriments.

Pour mon deuxième objectif je testerai 4 hypothèses. *Ma première hypothèse est que la FBA est plus importante au nord qu'au sud.* Les dépôts atmosphériques en azote étant plus importantes au sud qu'au nord, les organismes fixateurs seront moins limités par l'azote et auront moins de nécessité à fixer l'azote pour subvenir à leurs besoins. *Ma deuxième hypothèse est que la FBA est plus limitée en Mo et P au nord qu'au sud,* les dépôts en métaux étant plus importantes au sud qu'au nord. *Ma troisième hypothèse que le fer est un élément limitant la FBA en milieu boréal,* au vu des besoins importants en Fe de la Nase et de la pauvreté en Fe des sols boréaux. *Ma quatrième hypothèse est que le soufre est un élément limitant la FBA,* au vu du besoin en S dans la réaction de FBA et des résultats de Warshan *et al.*, (2017).

Importance de la recherche

En apprendre davantage sur la distribution, l'origine et les variations des quantités de nutriments (Mo et P) présents dans les différents compartiments de la forêt boréale, et principalement dans les mousses, est important pour comprendre pourquoi et dans quel contexte la FBA est limitée par ces nutriments au niveau des mousses. Une meilleure compréhension de l'origine de ces limitations dans le contexte climatique et atmosphérique actuel pourrait permettre de meilleures prédictions de l'évolution de ces phénomènes avec les changements climatiques et atmosphériques à venir. Actuellement, seules les dépositions atmosphériques en azote, les températures et les précipitations entrent en compte comme facteurs de régulation de la FBA dans les modèles existants (Cleveland *et al.*, 1999). La FBA étant la principale source d'azote en milieu boréal, il est nécessaire de comprendre son évolution future avec les changements prévus, afin de pouvoir affiner les modèles déjà existants sur la réponse de la forêt boréale aux changements climatiques et atmosphériques (Vissault, 2016), d'envisager l'avenir de la forêt boréale et de permettre de développer une exploitation durable de cet écosystème.

CHAPITRE 1 NOTIONS THEORIQUES

1.1. La forêt boréale

1.1.1. Localisation

La forêt boréale couvre 11 % des terres émergées sur Terre. Elle est située aux hautes latitudes proches du cercle polaire et s'étend sur une partie du Canada, de la Russie, de l'Alaska et les pays d'Europe du Nord (Finlande, Suède et Norvège) (Figure 1).



Figure 1 : Localisation de la forêt boréale².

1.1.2. Végétation

La végétation de la forêt boréale est dominée par des conifères tels que des épinettes noires et blanches, pins, sapins ou mélèzes, mais elle comporte également quelques espèces de feuillus, principalement des peupliers et des bouleaux blancs, et d'arbustes (Brandt *et al.*, 2013).

Les lichens et les bryophytes ont également une place importante dans ces forêts (DeLuca *et al.*, 2002a; Rousk *et al.*, 2013a). Dans les forêts boréales scandinaves, ces derniers occupent 60 à 80% de la superficie des sols (DeLuca *et al.*, 2002a,b), contribuent de 20 à 50% de la production primaire nette du milieu (Turetsky, 2003; Turetsky *et al.*, 2012) et sont un habitat privilégié pour de nombreuses communautés de microfaune, microflore et mésofaune (Lindo & Gonzalez, 2010).

1.1.3. Pédologie

Les sols de la forêt boréale sont des sols riches en carbone (30% du carbone organique terrestre) (DeLuca & Boisvenue, 2012), mais également en azote (Chapin *et al.*, 1980). Ces sols sont majoritairement de l'ordre des podzols (Soil Classification working group, 1998). Ils ont un pH acide (4.0 à 5.0), cette caractéristique a notamment un rôle important dans la dynamique des métaux et la composition des communautés de micro-organismes présents. Ces sols podzolisés comportent 3 horizons principaux : un horizon organique de surface composé des sous-horizons L, F et H, ou mor, épais, un horizon éluvial « Ae », et un horizon Bf, Bh ou Bhf riche en matière organique (Figure 2) et en sesquioxydes (Soil Classification working group, 1998).



Figure 2 : Coupe d'un podzol³.

1.1.4. Effet du changement climatique sur la forêt boréale

Il est reconnu qu'au cours des 100 prochaines années la Terre va subir un changement climatique global (IPCC, 2013) et que la forêt boréale va subir de grandes modifications telles qu'une augmentation des températures (+3 à +11°C) et des précipitations (+30%) (Logan *et al.*, 2011).

Ces modifications vont affecter la production primaire de la forêt, cependant leur impact sur les cycles biogéochimiques des nutriments (carbone, azote) est difficile à prédire (Wieder *et al.*, 2015). Deux

hypothèses sont énoncées dans la littérature. La première propose que l'augmentation des températures et des concentrations atmosphériques en CO₂ pourrait stimuler l'activité photosynthétique des plantes (Thornley & Cannell, 2001), ce qui entraînerait une plus grande consommation de CO₂ atmosphérique et un stockage de ce carbone par les végétaux. Cependant, l'augmentation des températures pourrait avoir un impact sur la dégradation de la matière organique des sols en favorisant l'activité enzymatique des décomposeurs qui y sont présents (Davidson & Janssens, 2006). L'augmentation de la respiration des sols va entraîner la libération de carbone sous forme de CO₂ ou de CH₄ dans l'atmosphère et pourrait entraîner une rétroaction positive sur les concentration en carbone atmosphérique et le changement climatique global (Goulden *et al.*, 1998).

La deuxième hypothèse concerne la limitation de la productivité primaire par les nutriments, et en particulier l'azote. L'augmentation de la productivité primaire va augmenter les besoins en nutriments. L'azote nécessaire va pouvoir être fourni par la fixation d'azote. D'autant plus que l'activité de certains fixateurs d'azote est favorisée par l'augmentation des températures (Houlton *et al.*, 2008), mais également par la dégradation de la matière organique des sols à laquelle l'azote est lié (Davidson & Janssens, 2006; Campbell *et al.*, 2009; D'Orangeville *et al.*, 2014), l'activité des organismes et micro-organismes décomposeurs étant stimulée par l'augmentation des températures. Cependant, même si la fixation d'azote est favorisée par l'augmentation des températures, les conditions d'humidité ou la limitation en certains micronutriments pourraient limiter la fixation d'azote (Hungate *et al.*, 2004; Gundale *et al.*, 2012; Sigurdsson *et al.*, 2013).

De plus, le développement des activités humaines dans le nord du Canada (ex. le Plan Nord ⁴) pourrait influencer les dépositions en N, P et métaux aux hautes latitudes avec des effets encore difficiles à prévoir sur la FBA.

Au vu de l'importance économique et écologique de la forêt boréale canadienne, il est indispensable de comprendre son fonctionnement afin de pouvoir prédire son évolution dans le contexte du changement climatique global. Pour cela, la compréhension du cycle de l'azote, dont la fixation d'azote, est indispensable.

1.2. Azote

Comme le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, le phosphore et le soufre, l'azote fait partie des composants majoritaires de la biosphère (Henry *et al.*, 2000; Marty, 2012). L'azote est un macro-élément intervenant dans la fabrication de molécules constitutives des êtres vivants (acides aminés, acides nucléiques, protéines etc.) (Cheng, 2008; Canfield *et al.*, 2010). C'est également, avec le phosphore, l'élément limitant le plus la production primaire à l'échelle de la planète, et notamment en forêt boréale (Vitousek & Howarth, 1991; Hobbie *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2010) (Figure 3). En effet, il est peu biodisponible car il est présent sous des formes organiques difficilement accessibles pour la biosphère, ou relié à des acides humiques (DeLuca *et al.*, 2002b; Lupi *et al.*, 2013).

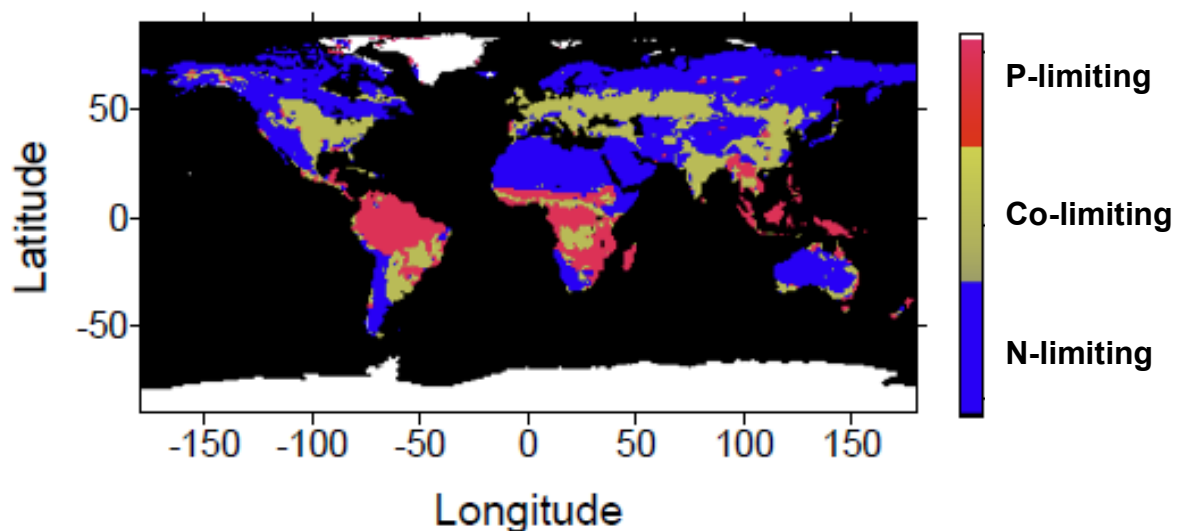


Figure 3 : Répartition des zones de limitation en N, P (D'après Wang *et al.* 2010).

1.2.1. Cycle de l'azote

L'azote est majoritairement présent dans l'atmosphère sous forme de diazote (N_2) gazeux, mais n'est pas utilisable par les plantes sous cette forme. Le diazote entre naturellement dans la biosphère par le processus de fixation d'azote (Figure 4), qui le transforme en ammoniac (NH_3). Sous cette forme, l'azote est biodisponible et peut donc être assimilé par les différents organismes (Jia & Quadrelli, 2014). S'ensuivent alors des processus de nitrification et de dénitrification. Ces processus sont cependant

mineurs en forêt boréale (Ste-Marie & Paré, 1999, Rudebeck & Persson, 2000) et surviennent majoritairement après des perturbations telles que des feux, des coupes ou des épidémies de parasites (Houle *et al.*, 2009).

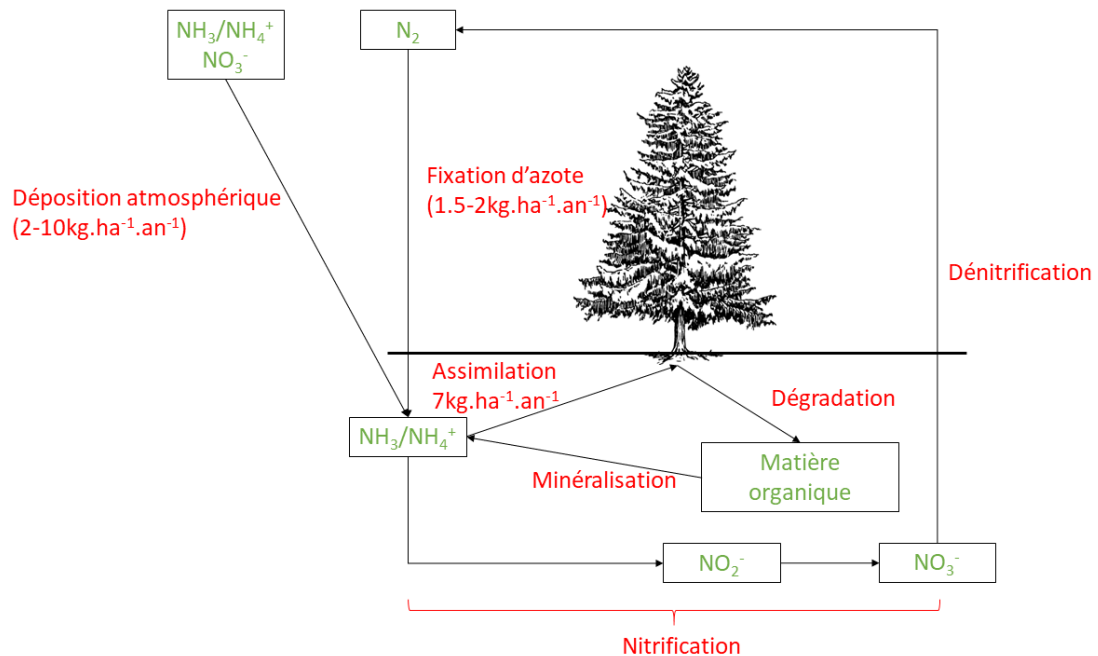


Figure 4 : Cycle de l'azote en forêt boréale.

L'entrée d'azote dans l'écosystème boréal se fait principalement par deux voies : la déposition atmosphérique d'azote provenant majoritairement de l'activité anthropique (agriculture, combustion d'énergie fossile) (Galloway & Cowling, 2002) et la fixation biologique d'azote (Galloway *et al.*, 2004). Les dépositions atmosphériques seules ne permettent pas d'expliquer l'accumulation annuelle d'azote organique dans les sols ($3 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ (DeLuca *et al.*, 2002b)) et dans la végétation ($7 \text{ kg N.ha}^{-1} .\text{an}^{-1}$ (Korhonen *et al.*, 2013)), notamment plus au nord où elles sont moins importantes qu'au sud ($7-10 \text{ kg N.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ au sud pour $2-3 \text{ kg N.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ au nord) (Duchesne & Houle, 2006) (Figure 5).

DeLuca *et al.* (2002) ont démontré que la principale voie d'entrée d'azote en forêt boréale scandinave est la fixation biologique d'azote (FBA) réalisée par les cyanobactéries associées aux bryophytes avec un apport entre 1.5 et 2 kg N.ha⁻¹.an⁻¹.

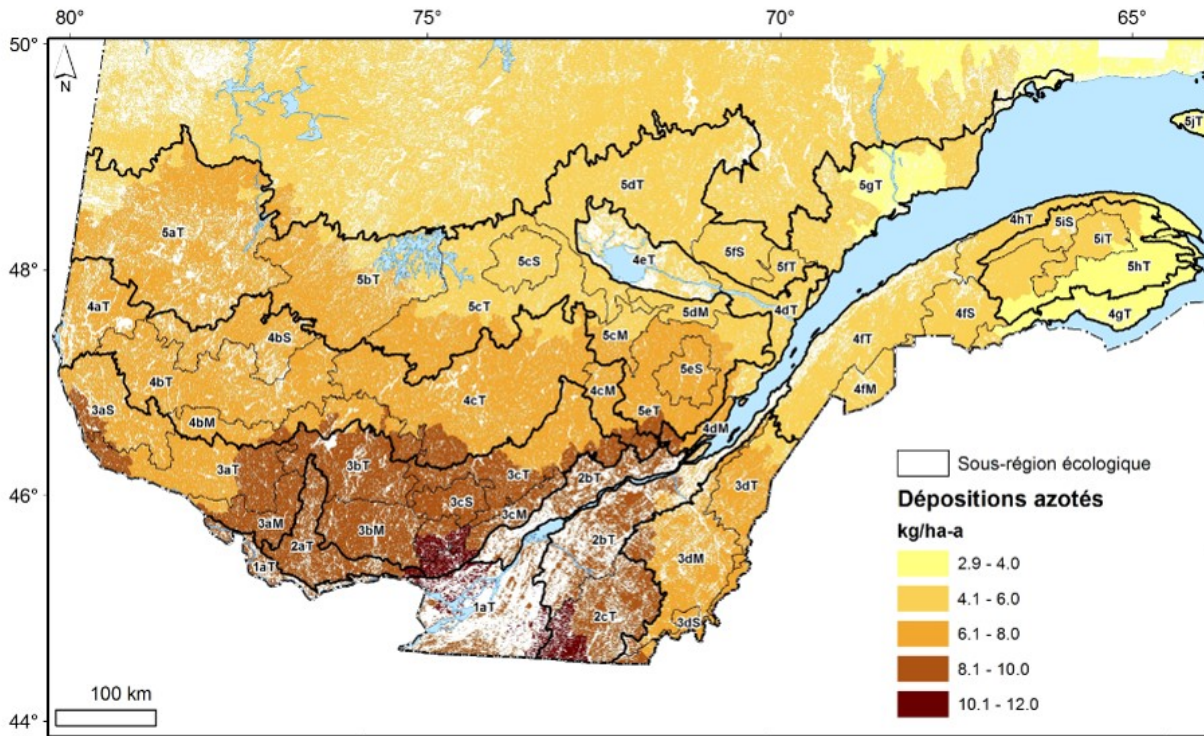
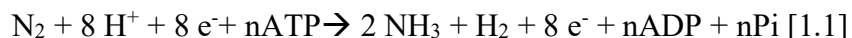


Figure 5 : Carte des dépositions d'azote inorganique total au Québec. (Houle, communication personnelle).

1.3.Fixation biologique d'azote

La FBA est la première voie d'entrée naturelle d'azote dans les écosystèmes (Vitousek *et al.*, 2002; Galloway *et al.*, 2004; Gruber & Galloway, 2008; Stüeken *et al.*, 2016). Malgré son importance pour les organismes, les processus qui contrôlent la FBA sont encore mal compris (Unkovich, 2013). Ces processus seront décrits dans la partie 1.3.3.

La FBA consiste à réduire le diazote contenu dans l'atmosphère en NH_3 utilisable par les végétaux. Cette réaction (Équation 1.1) (Howard & Rees, 2006) très couteuse en énergie, est catalysée par une enzyme, la nitrogénase (Nase) (voir partie 1.2.3).



Cette réaction n'a lieu que chez certains procaryotes, appelés diazotrophes (Raymond *et al.*, 2004), tels que des bactéries (ex. *Azotobacter*) et des cyanobactéries (ex. *Anabaena*). Ces dernières sont les principales actrices de la FBA en milieu boréal notamment lorsqu'elles sont en relation symbiotique avec des mousses (DeLuca *et al.*, 2002b; Galloway *et al.*, 2004; Lindo *et al.*, 2013; Rousk *et al.*, 2013b).

1.3.1. Importance des mousses

Les mousses sont des organismes ubiquistes, qui se retrouvent dans les milieux terrestres comme aquatiques, et à toutes les latitudes (Lindo & Gonzalez, 2010).

Elles ont un rôle important en milieu boréal (Figure 6), en contribuant à la régulation de l'humidité des sols, des cycles des nutriments dans les sols (Shimoyama, 2004; Bond-Lamberty & Gower, 2007; Cornelissen *et al.*, 2007; Lindo & Gonzalez, 2010), ainsi que des échanges entre les sols et l'atmosphère.



Figure 6 : Tapis de mousses en forêt boréale.

En forêt boréale, les mousses sont souvent associées à des champignons (Davey & Currah, 2006) qui participent à la dégradation de celles-ci (Day & Currah, 2011b,a) afin de profiter des nutriments disponibles. Les mousses sont également colonisées par les cyanobactéries (Zackrisson *et al.*, 2004; Lagerström *et al.*, 2007) et sont ainsi le principal site de FBA de la forêt. Cependant, les interactions entre les mousses et les cyanobactéries sont mal connues. Si les mousses profitent de l'azote produit par les cyanobactéries en les attirant par la production de signaux chimiques (Bay *et al.*, 2013), les cyanobactéries profiteraient du support physique que sont les mousses mais également d'un échange de nutriments comme le soufre (Warshan *et al.*, 2017).

1.3.2. Nitrogénase

La nitrogénase (Nase) est l'enzyme qui catalyse la réaction de la fixation d'azote. La Nase est une métallo-enzyme, ce qui signifie que son site actif contient des métaux nécessaires à son fonctionnement. Il existe trois isoformes de nitrogénase : la nitrogénase au molybdène (Mo-Nase), au vanadium (V-Nase) et au fer (Fe-Nase) (Eady, 1996).

Ces nitrogénases sont composées de différentes sous-unités réunies en deux métalloprotéines sensibles à l'oxygène : la dinitrogénase, appelée Mo-Fe protéine pour la Mo-Nase, et la dinitrogénase réductase appelée aussi Fe-protéine (Figure 7) (Eady, 1996).

Tous les organismes fixateurs d'azote possèdent une Mo-Nase. Les autres isoformes (V-Nase et Fe-Nase) sont dites alternatives (Bishop *et al.*, 1984; Chisnell *et al.*, 1988) car elles sont présentes chez un nombre plus restreint de diazotrophes et leur rôle sur la FBA en milieu naturel est mal caractérisé.

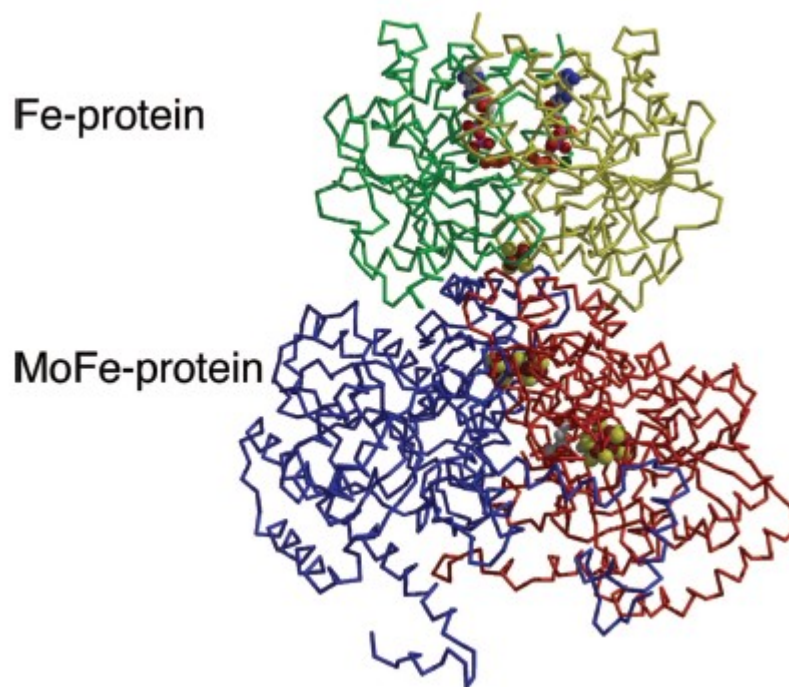


Figure 7 : Structure de la nitrogénase (Howard & Rees, 2006).

1.3.3. Effets des facteurs abiotiques sur l'activité de la Nase

L'activité de la Nase est régulée par de nombreux facteurs. La température et l'humidité jouent un rôle important sur la régulation de l'activité de la Nase. Gundale *et al.* (2012) ont démontré que l'activité de la Nase était dépendante de la température. En cas de sécheresse, la FBA au niveau des mousses est également réduite (Gundale *et al.*, 2009).

Ces deux paramètres ont un rôle important dans la régulation de la FBA. Au cours de la saison d'activité des fixateurs, des variations de la FBA ont été observées (Figure 8). Il semble il y a avoir des périodes où la FBA est plus importante, notamment aux mois de juin et septembre durant lesquels les conditions d'humidité sont plus propices.

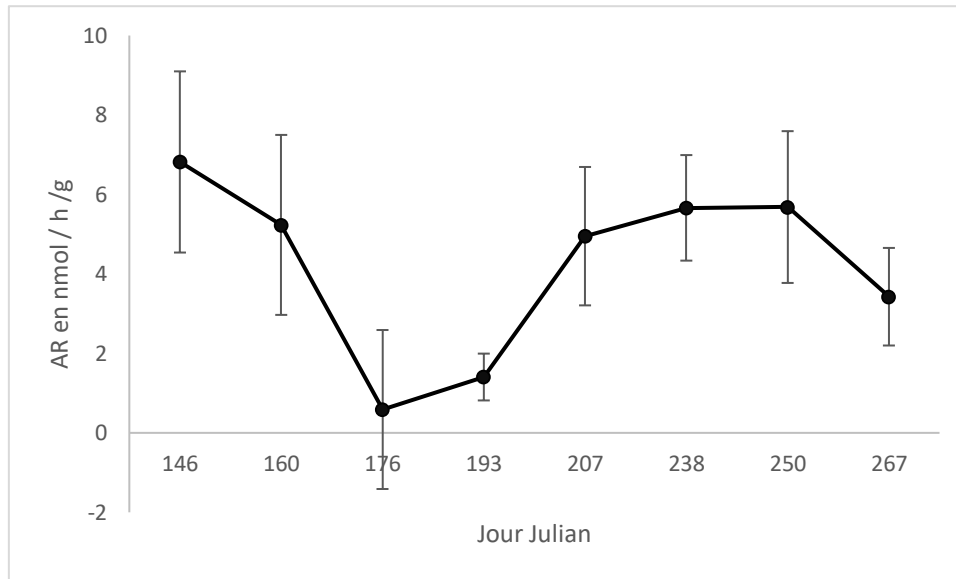


Figure 8: Variations saisonnières de la fixation d'azote dans des mousses en forêt boréale québécoise.

La FBA étant un processus très coûteux en énergie (Équation 1.1) pour les fixateurs, la biodisponibilité de l'azote exerce un contrôle important sur la FBA (Zackrisson *et al.*, 2004).

1.3.4. Limitation de la FBA par les métaux et le phosphore

Pour fonctionner, les Nases ont besoin de métaux (Mo, V et Fe) qui composent son cofacteur, ainsi que de phosphore (P) indispensable à la production d'ATP, nécessaire à la FBA. De nombreuses études ont rapporté une limitation de la fixation d'azote par le Mo et le P dans de nombreux écosystèmes et différents substrats (Silvester, 1989; Hungate *et al.*, 2004; Barron *et al.*, 2008; Wurzbürger *et al.*, 2012; Jean *et al.*, 2013; Reed *et al.*, 2013; Rousk *et al.*, 2017).

Plusieurs études ont démontré que des ajouts de Mo stimulaient la FBA chez les diazotrophes (Silvester, 1989; Barron *et al.*, 2008; Wurzbürger *et al.*, 2012; Jean *et al.*, 2013; Rousk *et al.*, 2017). Certaines études ont démontré que des ajouts de P pouvaient stimuler la FBA (Zackrisson *et al.*, 2009) ou au contraire l'inhiber (Smith, 1984). Les études de Wurzbürger *et al.*, 2012; Jean *et al.*, 2013; Rousk *et al.*, 2016 ont montré que le Mo et le P peuvent co-limiter la FBA.

1.3.4.1. Le Molybdène

Le Mo est un élément rare (52^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre) (Wedepohl, 1995). Il est utilisé par l'Homme dans de nombreux contextes, mais c'est surtout un métal essentiel aux organismes dans le cadre de la FBA (Stiefel, 2002, Kaiser *et al.*, 2005). Le Mo se retrouve principalement sous forme d'oxoanion molybdate (MoO_4^{2-}) dans les solutions du sol. Bien que très soluble, le molybdate est peu biodisponible. En effet, il est retenu par la matière organique, les oxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse, ou est rapidement lessivé (Karimian & Cox, 1978; Wichard *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2013; Kraepiel *et al.*, 2015). L'adsorption du Mo sur les particules du sol (matière organique ou oxydes) est très dépendante du pH. En effet, plus le pH est acide plus le Mo est adsorbé (Xu *et al.*, 2013), contrairement à la plupart des métaux. Le cycle du Mo en milieu forestier a été partiellement étudié dans les sols des régions tempérées et tropicales (Wichard *et al.*, 2009).

Wichard *et al.* (2009) ont proposé l'existence d'une pompe à Mo qui impliquerait des arbres et des organismes fixateurs de la litière, dans une relation mutualiste pour l'échange de nutriments (Figure 9). Le Mo contenu dans les sols est capté par la végétation, et concentré dans les feuilles en fonction de leur stress en N. Le Mo des feuilles se retrouve alors au niveau de la litière au moment de la chute des feuilles. Cette accumulation de Mo complexé à la matière organique au niveau de la litière génère un milieu riche en Mo. Les organismes fixateurs d'azote contenus dans cette litière possèdent les outils (métallophores) leur permettant d'accéder à ce Mo. En contrepartie, la FBA dans la litière permet d'accroître la nutrition azotée des arbres.

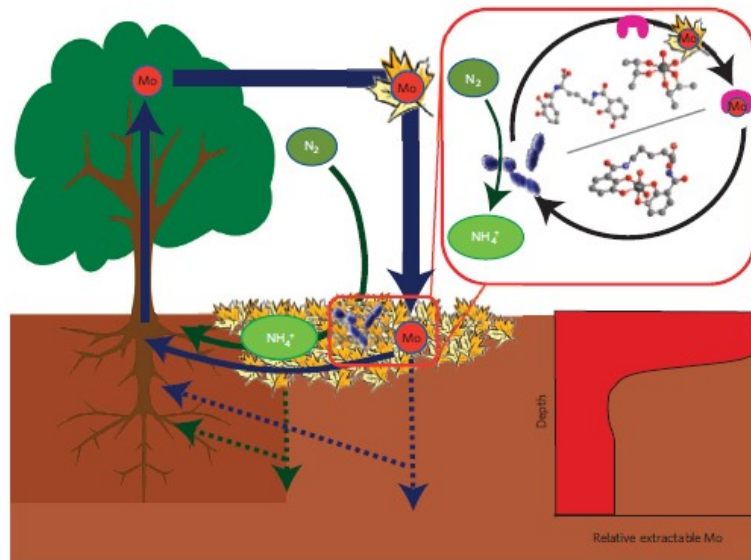


Figure 9 : Cycle du Mo hypothétique en forêt tempérée. D'après Wichard *et al.*, 2009.

Quelques évidences suggèrent que ce concept de la pompe à Mo est réel en forêt tropicale et tempérée (Wichard *et al.*, 2009).

En milieu boréal notre compréhension de la dynamique du Mo, et des métaux co-facteurs de la Nase en général, reste très rudimentaire et l'existence de la pompe à Mo reste à démontrer. Si en milieu tempéré on observe une association entre les arbres et les microorganismes diazotrophes, en forêt boréale, on observe plutôt une compétition entre ces types d'organismes, l'azote produit par les diazotrophes au niveau des mousses étant majoritairement intercepté par celles-ci (Gundale *et al.*, 2011). Il semble donc peu probable que la production d'azote soit stimulée au niveau des bryophytes avec une redistribution des métaux par les plantes vasculaires.

1.3.4.2. Le Phosphore

Le phosphore est un élément limitant la production primaire dans de nombreux écosystèmes (Wang *et al.*, 2010) (Figure 3). Dans les systèmes tropicaux et tempérés les quantités de P présentes dans les sols diminuent avec les lessivages et la formation des sols (Vitousek & Farrington, 1997). En milieu boréal, le P est principalement contenu dans les horizons supérieurs des sols (Schoenau *et al.*, 1989), vers lesquels

il est transporté depuis les horizons minéraux par l'intermédiaire de la végétation et de sa litière (Attiwill & Adams, 1993), sous des formes organiques stables peu disponibles pour les micro-organismes (Vitousek & Farrington, 1997).

CHAPITRE 2 MATERIEL ET METHODE

2.1 Description des échantillonnages

2.1.1. Échantillonnage des carottes de sol

Des carottes de sols ont été prélevées sur 7 sites (La Flamme, Simoncouche, La Tuque, Lac Bouchette, Tirasse, Lac France et Lac Albanel) situés en forêt boréale du Québec (Figure 10).

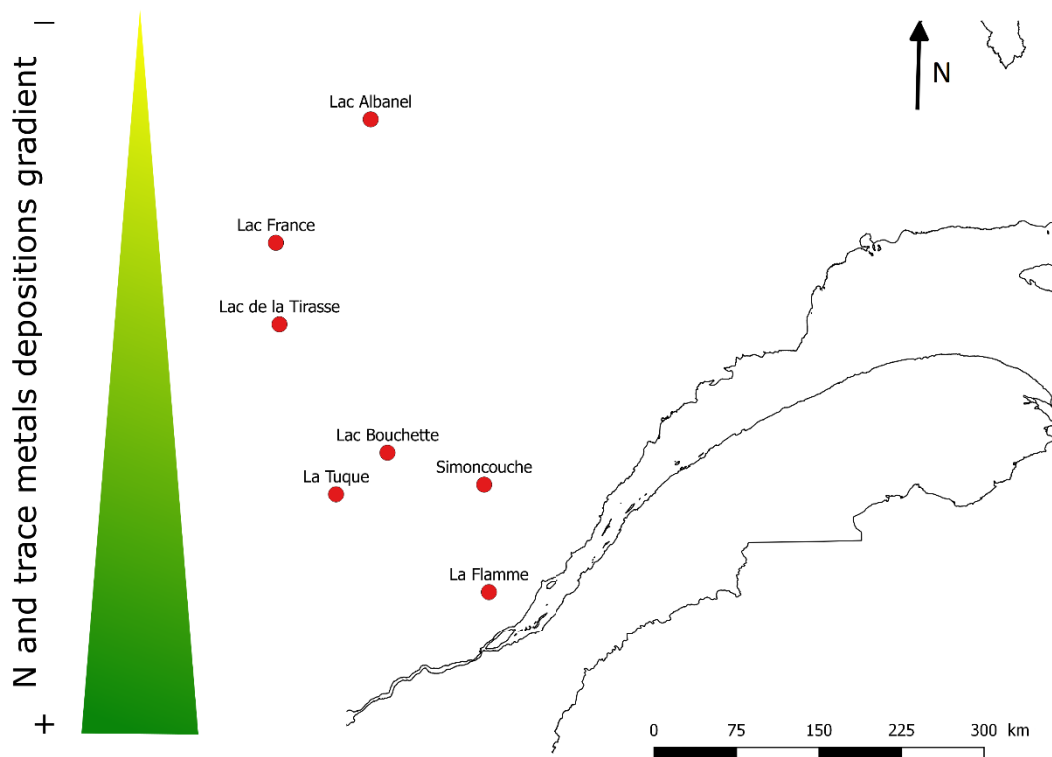


Figure 10: Carte de localisation des sites de prélèvements.

Ces sites sont répartis selon un gradient latitudinal qui correspond également à un gradient de dépositions azotées (Figure 5) et métalliques (Darnajoux *et al.*, 2015). Ce gradient sert à simuler les différents changements atmosphériques à venir. Les sites les plus au nord correspondent à la situation des dépositions atmosphériques actuelles en forêt boréale, soit des dépositions en azote et en métaux faibles,

alors que les sites plus sud simulent les conditions à venir dans les prochaines années, c'est-à-dire, des dépositions atmosphériques en azote et en métaux plus élevées.

Sur chaque site, 3 sous-sites correspondant à des carrés de 100 m² ont été délimités, les sous-sites étant séparés d'une distance minimum de 30 m.

Ces sites ont été sélectionnés visuellement et possèdent des caractéristiques semblables : ce sont des pessières à mousses (Figure 11), où l'espèce d'arbres majoritaire est l'épinette noire, et dont l'ouverture de canopée est similaire; et ces sites sont tous situés à 20 m des routes afin d'en limiter l'impact (Ackermann *et al.*, 2012).



Figure 11 : Pessière à mousses.

Trois carottes de sol ont été prélevées en juin 2017 sur chaque site, soit une par sous-site. Les carottes ont été prélevées à l'aide d'une carotteuse puis découpées en six parties correspondant à la mousse, aux horizons F et H de la partie organique et les 0 à 20 premiers cm et 20 à 40 cm de la partie minérale. La partie minérale a été découpée à ces profondeurs de manière arbitraire. Une fois découpés, ces échantillons sont stockés au frais à 4°C dans des sacs en plastiques puis séchés à 50°C et conservés dans des sacs plastiques.

Pour tester l'effet de la déposition en azote sur la distribution des métaux (Chapitre 3- Hypothèse 6), des carottes de sol ont également été prélevées sur les sites de La Flamme et Tirasse (Figure 10) en 2014. Sur ces sites sont installées, depuis 18 ans, des parcelles sur lesquelles sont réalisées annuellement des ajouts d'azote marqué (^{15}N), sous forme de NH_4NO_3 , en quantités 3 ou 10 fois supérieures aux quantités contenues dans les dépositions atmosphériques de chaque site (D'Orangeville *et al.*, 2014). Ces parcelles sont présentes en triplicats pour chaque traitement : (i) contrôle, (ii) N*3 et (iii) N*10. Les carottes ont été prélevées sur chaque parcelle, puis découpées de la même manière que les échantillons décrits précédemment. Sur ces mêmes parcelles, la litière a été collectée annuellement à l'aide de bacs à litière (un bac par parcelle).

2.1.2. Échantillonnage des mousses

Pour évaluer les variations saisonnières des quantités d'éléments présents dans les mousses (Chapitre 3- Hypothèse 2), un échantillonnage a été mené sur le site de Tirasse (Figure 10) en 2016. Ce site a été choisi car il est représentatif des pessières à mousses de la forêt boréale et des faibles dépositions atmosphériques en métaux et en azote du nord du Québec. Des mousses des espèces *Pleurozium schreiberi* et *Ptilium crista castrensis* ont été collectées sur les mêmes parcelles de 100 m² chaque mois pendant les 5 mois de la saison de croissance (mai, juin, juillet, août, septembre). Pour chaque espèce et chaque période d'échantillonnage, des flacons contenant 10 brins de mousses ont été collectés en triplicat de manière aléatoire. Une fois collectés les échantillons ont été mis à sécher, avant leur préparation et leur analyse.

En juin et à la mi- et fin septembre 2017, ainsi qu'en août et septembre 2018, sur les sites de La Flamme, Simoncouche, La Tuque, Lac Bouchette, Tirasse, Lac France et Lac Albanel (Figure 10), les deux espèces de mousses dominantes ont été prélevées : *Pleurozium schreiberi* et *Hylocomium splendens* pour le site de LaFlamme, et *Pleurozium schreiberi* et *Ptilium crista-castrensis* sur les autres sites. Plus de mille brins de mousses ont été prélevés aléatoirement autour de chacun des 3 sous-sites pour chaque site et chaque espèce, puis stockés dans des sacs en plastique à 4°C avant leur utilisation.

2.1.3. Échantillonnage des eaux de précipitations

Des eaux de précipitations ont été collectées sur le site de Tirasse (Figure 10) à l'aide d'un pluviomètre (Figure 12) pendant l'année 2014. Les eaux ont été collectées chaque semaine, conservées à 4°C dans des bouteilles en plastique puis regroupées par mois et stockées à -20°C avant analyse.



Figure 12: Photographie d'un pluviomètre situé sur le site de Tirasse.

2.2 Préparation des échantillons

2.2.1. Minéralisation des mousses, sols et eaux de précipitations

2.2.1.1. Sols

Une fois secs, les échantillons provenant des carottes de sols ont été triés de façon à éliminer les gros cailloux et broyés à l'aide d'un mortier, puis minéralisés. Pour cela 150 mg d'échantillon ont été placés dans des tubes de Teflon de 55 mL (CEM Corporation), préalablement nettoyés par trempage dans de l'acide nitrique (20%) (TraceMetal™ Grade, Fisher Scientific) pendant 24h, puis dans de l'eau MilliQ pendant 24h de manière à éliminer les métaux traces. Aux 150 mg d'échantillon, 10 mL d' HNO_3 (TraceMetal™ Grade, Fisher Scientific) ont été ajoutés ainsi que 1 mL d' H_2O_2 (UltraTrace Analysis,

Sigma). Les échantillons ont été laissés 30 min à température ambiante puis placés dans un micro-onde (MARS Xpress, CEM Corporation, Etats-Unis). Ils y ont été soumis à une rampe de température de 20 min à 180°C puis maintenus à cette température pendant 20 min. Afin de s'assurer de la qualité de la minéralisation, du matériel de référence certifié (NIST 1575a – Aiguilles de Pin) a subi le même traitement, et pour contrôler la propreté des tubes, des blancs de méthodes ont été utilisés pour chaque set de minéralisation.

Une fois minéralisés, les échantillons ont été laissés à refroidir plusieurs heures puis dilués dans des tubes de 50 mL (SCP Sciences, Québec, CANADA) avec de l'eau MilliQ afin d'obtenir une concentration volumique d'acide d'environ 20%. Ainsi préparés, les échantillons ont été stockés à température ambiante et analysés dans le mois suivant leur préparation.

2.2.1.2. Mousses

Les mousses ont été triées de manière à éliminer les débris tels que les aiguilles de conifères et les autres végétaux. Elles ont ensuite été broyées selon les mêmes protocoles que les carottes de sols, et minéralisées. Pour cela, 40 mg de mousses broyées ont été placés dans un tube de 15 mL (SCP Sciences, Québec, CANADA), auxquels ont été ajoutés 1 mL d'acide nitrique. Les échantillons ont ensuite été laissés 30 minutes à température ambiante puis portés à 45°C pendant 75 min (15 min de rampe jusqu'à 45°C, puis 60 min de plateau à 45°C) à l'aide d'une plaque chauffante (Digi Prep Mini, SCP Sciences, Québec, CANADA). Ils ont été laissés à refroidir pendant 10 min, puis 1 mL d' HNO_3 ainsi que 0,2 mL d' H_2O_2 y ont été ajouté. Les échantillons ont à nouveau été chauffés, cette fois-ci à 65°C pendant 75 min (15 min de rampe jusqu'à 65°C, puis 60 min de plateau à 65°C) à l'aide de la même plaque chauffante.

Une fois minéralisés, les échantillons ont été dilués dans des tubes de 15 mL (SCP Sciences, Québec, CANADA) avec de l'eau MilliQ afin d'obtenir une concentration volumique d'acide d'environ 20%. Ainsi préparés, les échantillons ont été stockés à température ambiante et analysés dans le mois suivant leur préparation.

2.2.1.3 Eaux de précipitation

Les eaux de précipitations ont été décongelées avant analyse puis acidifiées (HNO₃ Grade Optima, Fisher Chemical) à 2%. Des blancs techniques ont également été préparés à l'aide d'eau MilliQ acidifiée à 2%.

2.2.2. Ajouts de nutriments et mesure de la FBA

2.2.2.1 Ajouts de Mo et de P

Les échantillons de mousses ont été placés dans des flacons de verre de 23 mL, chaque flacon contenant 10 brins de *Pleurozium schreberi*, 8 brins de *Ptilium crista-castrensis* ou 5 brins d'*Hylocomium splendens*. Seuls les 5 premiers cm de la partie apicale de chaque brin ont été utilisés dans cette expérience (Figure 13).

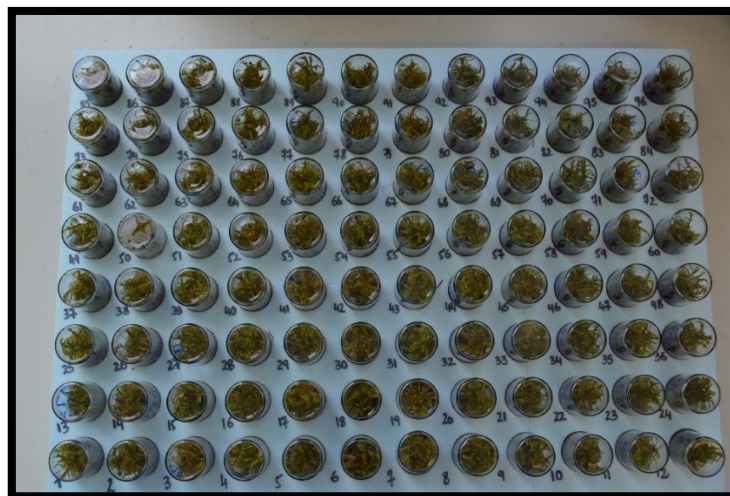


Figure 13 : Préparation des mousses pour l'expérience d'ajouts de Mo et P et de mesure de la FBA par ARA.

Différents traitements ont été appliqués à ces mousses :

- Contrôle
- +Mo
- +P

- +Mo +P

Le Mo a été apporté sous forme de $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le P sous forme de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le traitement contrôle étant constitué d'eau distillée. Les nutriments ont été apportés en quantité 20 fois supérieure à celle mesurée dans des mousses collectées sur le site de Tirasse en 2016. Les concentrations en Mo et en P des solutions utilisées sont présentées dans le Tableau 1. Pour chaque flacon, 4 mL de solution de traitement ont été ajoutés afin de réhumidifier complètement les mousses. Pour chaque traitement et chaque espèce de mousse, 12 répliques ont été réalisés.

Des ajouts de P ont également été réalisés avec des concentrations 10 fois supérieures à celle mesurées dans les dépositions atmosphériques annuelles.

Tableau 1 : Concentration des solutions de traitement en Mo et en P apportées.

	Mo	P
Volume ajouté (mL)	4	4
Concentration (mol.L⁻¹)	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$

Une fois les traitements appliqués, les mousses ont été placées en chambre de croissances (Modèle SPC56, Biochambers, CANADA) pendant 5 jours afin de permettre aux fixateurs de s'acclimater à leur nouvel environnement (Rousk *et al.*, 2016). Les chambres de croissance ont été programmées à une température de 18°C en suivant un cycle jour / nuit avec 18 h de jour et 6 h de nuit.

2.2.2.2 Ajouts de Fe et de S

Des ajouts de Fe et de S ont été réalisés sur des mousses collectés uniquement sur le site de Tirasse en juin et septembre 2017 pour le Fe et en octobre 2018 pour le S, pour les espèces *Pleurozium schreberi* et *Ptilium crista-castrensis*. Les flacons ont été préparés de la même façon que dans la partie 2.2.2.1 et les concentrations de Fe et de S apportées sont présentées dans le Tableau 2. Les nutriments ont été ajoutés en quantités 5, 10 et 20 fois supérieures à celle mesurée dans des mousses collectées sur le site de Tirasse

en 2016. Le soufre a été apporté sous la forme Na_2SO_4 , et les apports de fer ont été testés sous différentes formes : Fe-EDTA, FeCl_3 et Fe associé à des acides taniques.

Des ajouts de Fe et S ont également été réalisés avec des concentrations 10 fois supérieures à celle mesurée dans les dépôts atmosphériques annuels (Partie 3.4 et Duchesne & Houle, 2006).

Une fois les traitements appliqués, les mousses ont été placées en chambre de croissance dans les mêmes conditions que pour les ajouts de Mo et P (partie 2.2.2.1).

Tableau 2 : Concentration des solutions de traitement en S et en Fe apportées.

	Fe*5	Fe*10	Fe*20	S*5	S*10	S*20
Volume ajouté (mL)	4	4	4	4	4	4
Concentration (mol.L⁻¹)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	0,007	0,014	0,028

2.2.2.3. Ajouts de Na

Afin de contrôler les effets du Na contenu dans le Na_2SO_4 et le $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, des ajouts de NaCl ont été réalisés sur des mousses des espèces *Pleurozium schreberi* et *Ptilium crista-castrensis* collectées sur le site de Tirasse en octobre 2018. Les flacons ont été préparés de la même façon que dans la partie 2.2.2.1 et le NaCl a été apporté en quantités similaires à celles apportées avec le Na_2SO_4 apportées dans le traitement équivalent à 10 fois le contenu en S des mousses, soit une concentration de $0,014 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na.

Une fois les traitements appliqués, les mousses ont été placées en chambre de croissance dans les mêmes conditions que pour les ajouts de Mo et P (partie 2.2.2.1).

2.3. Analyses élémentaires par spectrométrie de masse

Les éléments contenus dans les échantillons préalablement minéralisés ou acidifiés ont été analysés par ICP-MS (Source de plasma couplée à un spectromètre de masse, traduit de l'anglais Inductively Coupled

Plasma- Mass Spectrometry) (Thermofisher Xserie II). Les échantillons y sont nébulisés puis ionisés à l'aide de la torche à plasma ici constituée d'argon à une température d'environ 4 000°C. Les ions passent ensuite dans la chambre de collision, ou CCT, pour réduire les interférences polyatomiques à l'aide d'un mélange de gaz composé d'hydrogène et d'hélium. Les ions sont enfin séparés et détectés par un spectromètre de masse.

La qualité des analyses a été contrôlée à l'aide de blancs d'analyse, de matériel de référence (eau de rivière) (SLRS6), et de l'utilisation d'un standard interne (Rh).

La méthode utilisée a permis d'analyser les éléments suivants : Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, W, Tl, Pb.

2.4. Mesure de la fixation d'azote par réduction de l'acétylène

Au bout des 5 jours de pré-incubation (parties 2.2.2.1 à 2.2.2.3), la FBA a été mesurée à l'aide d'une méthode de mesure indirecte : l'ARA, pour Acetylene Reduction Assay.

L'ARA consiste en une réduction de l'acétylène (C_2H_2) en éthylène (C_2H_4) (Hardy *et al.*, 1968). Les diazotrophes sont laissées à incuber avec de l'acétylène, puis la quantité d'éthylène produite est mesurée.

Ici, l'ARA a été réalisé avec 15% d'acétylène, pendant 24h dans des flacons de 23 mL. Les gaz prélevés au bout de 24h ont ensuite été analysés par chromatographie gazeuse (GC). Le GC qui a été utilisé pour cette étude est le GC-8A (Shimadzu, Kyoto, Japan), équipé d'un détecteur à ionisation à flamme (FID) et d'une colonne Hayesep N 80/100 (2.0m * 1.8''). Les paramètres du GC sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres d'utilisation du GC.

Température colonne (°C)	Température injecteur (°C)	Temps de rétention C_2H_2 (min)	Carrier Flow (kPa)
70	180	1,5	150

La qualité de la préparation des échantillons et des analyses a été contrôlée par la réalisation de blancs d'analyses, de témoins sans acétylène et de témoins avec de l'acétylène sans échantillon. Ces contrôles n'ont montré aucune production d'éthylène naturelle par les mousses, ni de dégradation de l'acétylène entre les prélèvements et les analyses.

2.5 Traitement des données

2.5.1. Analyses statistiques

Les analyses statistiques de comparaison de groupe ont été réalisées à l'aide de test de Wilcoxon ou à l'aide de tests de Kruskal Wallis suivis d'un test de Dunn, lorsque les données ne pouvaient pas être normalisées par l'utilisation de CoxBox (Wessa, 2016).

Certaines données ont été testées à l'aide de modèles linéaire mixte (Partie 4.2).

Ces tests ont été faits avec le logiciel RStudio (version 1.0.136). Le package FSA (Ogle, 2018) a été utilisé pour effectuer les tests a posteriori de Dunn.

2.5.2. Calculs des flux de métaux et des coefficients de transfert de masse

L'hypothèse sur l'origine des métaux a été testée en utilisant le traitement de données présenté dans l'article de Kraepiel *et al.* (2015) et décrit succinctement ci-dessous.

2.5.2.1 Coefficient de transfert de masse

Dans un premier temps, les coefficients de transfert de masse en fonction de la profondeur ont été déterminés pour les carottes de sol et pour chaque élément. Les coefficients de transfert de masse correspondent au changement de masse d'un élément par rapport à la masse de cet élément dans l'horizon parent (Anderson *et al.*, 2002).

Les coefficients de transfert de masse sont définis par l'équation 2.1.

$$\tau_{ij} = \frac{C_{j,w}C_{i,p}}{C_{j,p}C_{i,w}} - 1 \quad [2.1]$$

où $C_{j,w}$ ($C_{i,w}$) et $C_{j,p}$ ($C_{i,p}$) représentent les concentrations des éléments (i et j) dans les matériaux altérés (w) et parents (p). Les coefficients de transfert de masse sont définis pour un élément mobile j contenu dans le matériel altéré par rapport au matériel non altéré et normalisé par un élément non mobile i (Anderson *et al.*, 2002, Brimhall and Dietrich, 1987). Ici, nous avons utilisé le Ti comme élément non mobile, qui est un élément terrigène peu utilisé biologiquement (Dongarra *et al.*, 1995). La partie de la carotte de sol correspondant aux 40 à 60 cm de profondeur du sol minéral est utilisée comme l'horizon non altéré. Cette considération apporte un biais dans nos calculs. En effet, la partie 40-60 cm pourrait avoir subi une altération puisqu'il ne s'agit pas directement de la roche mère. Cependant, cette altération devrait être minimale (faible activité biologique et peu d'interaction avec les épinettes qui vont chercher leurs nutriments moins en profondeur (Houle *et al.*, 2014)) et la composition générale de cette partie du sol devrait être proche de celle de la roche mère.

Un coefficient de transfert de masse positif correspond à un enrichissement de l'horizon considéré par rapport à l'horizon parent (ou dans ce cas l'horizon minéral de référence) alors qu'un coefficient de transfert de masse négatif correspond à un appauvrissement. Un enrichissement des horizons de surface est potentiellement lié à la déposition atmosphérique ou à un transfert de nutriments par l'intermédiaire de la végétation. Ces transferts de nutriments par la végétation peuvent être à l'origine de l'appauvrissement en nutriments dans les horizons les plus profonds (Kraepiel *et al.*, 2015).

2.1.5.2. Flux atmosphériques de métaux

Les flux de déposition de métaux par l'intermédiaire des dépositions atmosphériques ($F_{(atm)}$) ont également été calculés à partir de l'équation 2.2.

$$F_{(atm)} = C_{(atm)} * P_{(atm)} \quad [2.2]$$

où $F_{(atm)}$ en $mg/m^2/an$, $C_{(atm)}$ la concentration en métaux dans les précipitations en ppm/an et $P_{(atm)}$ les précipitations annuelles en mm/an . $F_{(atm)}$ a été obtenu à partir des données du Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre le Changement Climatique⁵.

CHAPITRE 3 CARACTÉRISATION ÉLÉMENTAIRE DES MOUSSES DE LA FORÊT BORÉALE QUÉBÉCOISE

En 2016, Rousk *et al.* ont démontré l'existence d'une limitation par le Mo et P de la FBA réalisée par des cyanobactéries en association avec les mousses de la forêt boréale. Cependant, les limitations de la FBA par Mo et P restent très difficiles à prédire car les concentrations en Mo et P des mousses ainsi que les facteurs les influençant restent mal connus. Ce chapitre proposera d'évaluer si les limitations pourraient être dues à une faible teneur en métaux, notamment Mo, et P dans les mousses de la forêt boréale. Ce chapitre offrira également d'évaluer l'origine des métaux présents dans les mousses. Finalement, il proposera aussi d'évaluer l'effet de la saison, de l'espèce de mousse, et des dépositions atmosphériques en azote sur la composition élémentaire des mousses de la forêt boréale.

3.1 Hypothèse 1 : Les mousses sont pauvres en métaux et en P par rapport au reste du sol ce qui induirait les limitations de la FBA par les nutriments (Mo, P)

En 2013, Reed *et al.*, dans un article de revue compilant les études réalisées sur l'effet des ajouts de nutriments sur la FBA dans les litières de sols tropicaux, ont mis en évidence l'existence d'une concentration seuil en Mo de 200 ppb en-dessous de laquelle la limitation en Mo est exprimée (voir la figure 4 de l'article de Reed *et al.*, 2013). L'émergence de la limitation de la FBA par le Mo semble également être fortement dépendante des quantités de P présentes dans les litières (Reed *et al.*, 2013). Les systèmes boréaux et tropicaux divergent sur de nombreux points, le pH des sols boréaux est notamment plus acide que celui des sols tropicaux, ce qui peut modifier la disponibilité des métaux. En milieu boréal, la FBA a lieu majoritairement dans les mousses et non dans les litières contrairement au milieu tropical. Cependant, les résultats de Darnajoux *et al.* (en préparation) indiquent qu'un seuil similaire en Mo (225 ppb) en deça duquel la limitation en Mo s'exprime (mise en évidence par l'activation des Nase alternatives) existe chez les cyanolichens (genre *Peltigera*) boréaux. Ces deux études (Reed *et al.*, 2013 et Darnajoux *et al.*, en préparation) suggèrent fortement que pour mieux comprendre pourquoi la FBA est limitée dans les mousses en milieu boréal, il est important de mieux caractériser les contenus en

nutriments, surtout en Mo et P. L'hypothèse émise ici est que les mousses sont un milieu pauvre en nutriments (métaux et P) et que cette caractéristique pourrait être à l'origine de la limitation de la FBA.

La Figure 14 et l'Annexe 1 indiquent que les mousses contiennent significativement moins de métaux que le reste du sol, mais plus de macronutriments tels que le P.

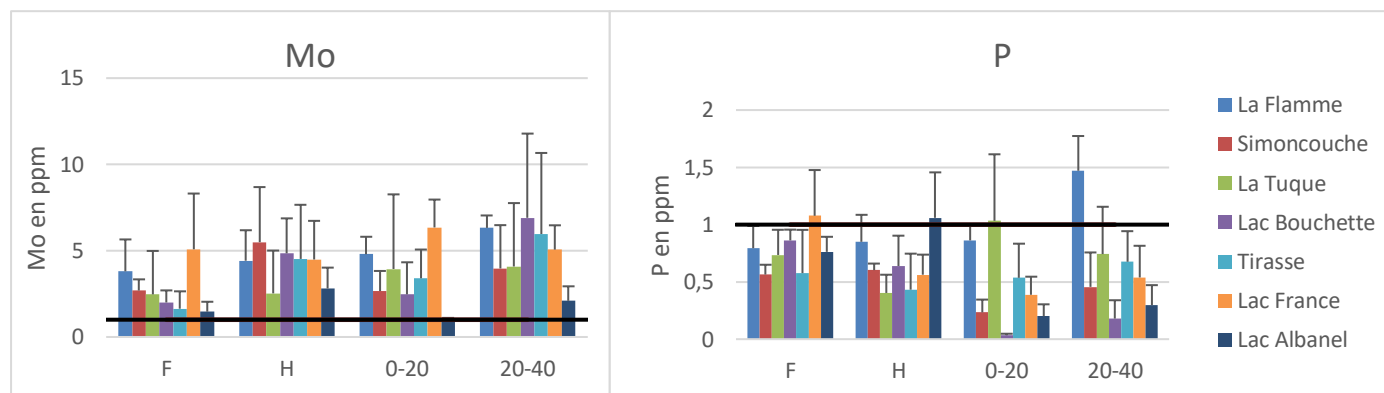


Figure 14 : Rapport des quantités de Mo et P contenues dans les différents horizons du sol (F, H, 0-20,20-40 et 40-60) sur les quantités de métaux contenus dans les mousses pour chacun des sites de prélèvements. La ligne noire représente le rapport de la quantité de métaux contenus dans les mousses sur elle-même. Avec i, l'horizon considéré. Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec n = 3.

Les quantités de nutriments mesurées dans les mousses de la forêt boréale québécoise sont similaires à celles mesurées dans la litière des forêts tempérées abritant des fixateurs d'azote limités en Mo (Jean *et al.*, 2013). Les quantités de Mo contenues dans les mousses de nos sites sont au maximum de 220 ppb (Annexe 1) soit des valeurs proches du seuil de limitation rapporté pour les litières en milieux tropicaux (Reed *et al.*, 2013) et pour les cyanolichens boréaux (Darnajoux *et al.*, en préparation). Les quantités de P (811 à 1824 ppm) sont supérieures à celles observées en milieu tropical (inférieures à 1000 ppm). Ces résultats suggèrent que les mousses de la forêt boréale québécoise pourraient être des matrices prédestinées à la limitation de la FBA par Mo, plutôt que P (Rousk *et al.*, 2016; Dynarski & Houlton, 2018), du fait de leur faible teneur en Mo et leur forte teneur en P. Cependant, la concentration totale ne reflète pas toujours la biodisponibilité. Le Mo est présent dans les solutions de sol sous la forme

d'oxoanions (molybdate) dont la biodisponibilité est réduite par la présence de matière organique (Wichard *et al.*, 2009) et les bas pH : deux caractéristiques de la mousse en forêt boréale (Xu *et al.*, 2013). Il est donc très probable que la biodisponibilité du Mo pour les cyanobactéries soit très faible dans les mousses.

Les études de Reimann *et al.* (2008) et Flem *et al.* (2018), réalisées dans des pessières à mousses norvégiennes le long d'un transect de dépositions métalliques, rapportent des concentrations en métaux et P similaires à celles mesurées au Québec. Les teneurs en Mo sont de 126 à 523 ppb et en P de 586 à 1760 ppm. Bien que la limitation de la FBA par Mo n'ait pas été testée en Norvège, elle a été rapportée en Suède (Rousk *et al.*, 2016). Ceci suggère que la susceptibilité des pessières à mousses à la limitation par Mo pourrait être un phénomène répandu en milieu boréal.

3.2 Hypothèse 2 : La composition en nutriments des mousses varie en fonction de la latitude

Darnajoux *et al.* (2015) ont montré l'existence d'un gradient de dépositions métalliques entre le sud et le nord du Québec à partir de cyanolichens. Les mousses ont été largement utilisées comme biomoniteurs de pollutions atmosphériques. Ainsi, si l'on considère l'hypothèse que les dépositions sont une source importante de métaux pour les mousses, un gradient de concentrations pourrait également exister dans les mousses et influencer la teneur en Mo des mousses et leur prédisposition à la limitation de la FBA par Mo.

La Figure 15 présente les données de concentrations en Mo et P dans les mousses le long d'un transect sud / nord de 1000 km au Québec (Figure 10). Pour ces deux éléments, nous observons une diminution du sud vers le nord, le site du Lac Albanel (le plus au nord) fait exception pour le Mo. Pour les autres métaux, nous observons également une tendance générale à la diminution des concentrations du sud vers le nord, à l'exception du site d'Albanel (Tableau 4). Cette tendance n'est pas statistiquement significative (Kruskal-Wallis, $p < 0.05$) mais est observée pour la plupart des métaux mesurés. L'anomalie du site du Lac Albanel pourrait s'expliquer par la nature du substrat. En effet le site du Lac Albanel est situé sur un substrat géologique différent des autres : une formation de dolomite riche en fer (Ressources naturelles Québec, 2012) alors que les autres se trouvent plutôt sur des roches de types volcaniques ou granitiques. De plus, un feu de forêt a eu lieu à proximité du site en 2010 ⁶ à proximité du site de collecte des

échantillons. Ces différents paramètres et événements pourraient expliquer les teneurs en métaux plus élevées sur ce site.

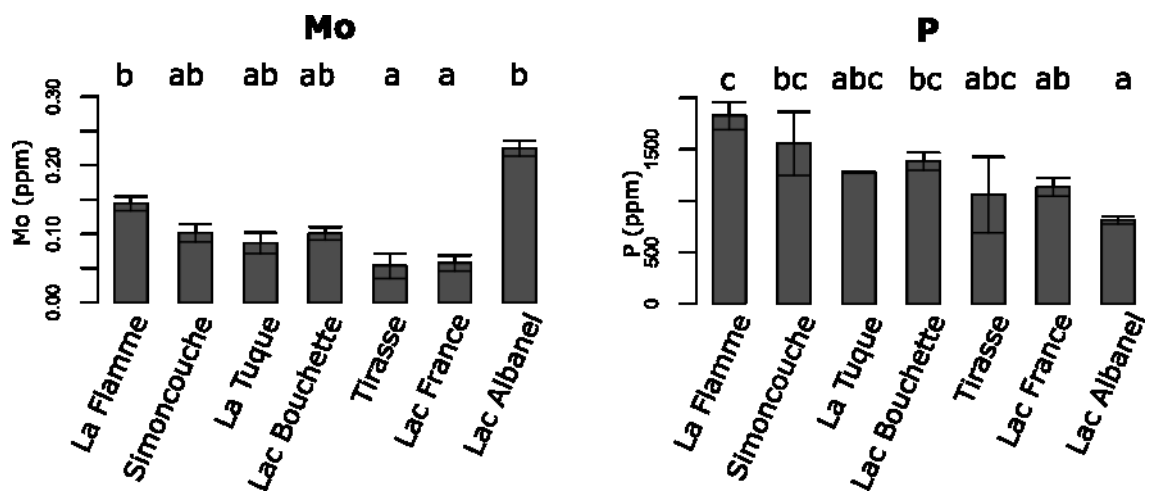


Figure 15 : Variation spatiale des contenus en Mo et P en ppm dans les mousses collectées en juin et septembre 2017 sur le transect. Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type avec $n = 3$.

Quoiqu'il en soit, ces résultats indiquent que la teneur en Mo diminue vers le nord en s'éloignant des zones fortement peuplées. Bien que tous les sites présentent des concentrations en Mo faibles, inférieures au seuil de 200 ppb reporté par Reed *et al.* (2013) et Darnajoux *et al.* (en préparation) comme limitant pour le FBA, la limitation en Mo pourrait être plus aigüe au nord qu'au sud, du fait d'une diminution des dépositions atmosphériques en métaux en s'éloignant des zones d'activités humaines. Avec le réchauffement climatique et le développement des activités humaines dans le nord les dépositions atmosphériques en métaux (notamment Mo) pourraient s'accroître dans le nord avec des effets potentiels sur la FBA et la limitation en Mo.

Tableau 4 : Contenus en Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, W, Tl, Pb en ppm dans les mousses collectées en juin et septembre 2017 sur les différents sites du transect. Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 répliques \pm SD et nd correspond aux valeurs non détectées par ICP-MS.

	La Flamme	Simoncouche	La Tuque	Lac Bouchette	Tirasse	Lac France	Lac Albanel
Na	82 ± 3	47 ± 21	46 ± 1	55 ± 8	31 ± 11	30 ± 2	51 ± 23
Mg	505 ± 33	1295 ± 219	769 ± 14	928 ± 203	624 ± 375	1405 ± 99	2493 ± 428
Al	672 ± 67	612 ± 337	360 ± 105	555 ± 156	229 ± 105	182 ± 48	1058 ± 540
P	1824 ± 230	1556 ± 535	1278 ± 16	1383 ± 150	1057 ± 637	1134 ± 154	811 ± 65
K	3577 ± 246	3472 ± 578	2364 ± 51	2682 ± 1197	3242 ± 1953	2881 ± 283	2963 ± 1006
Ca	5885 ± 49	6070 ± 3290	5532 ± 1189	8939 ± 3611	3358 ± 2153	9092 ± 3667	8750 ± 3340
Sc	0,19 ± 0,04	0,27 0,19	0,15 ± 0,03	0,20 ± 0,09	0,13 ± 0,1	0,06 ± 0,001	0,33 ± 0,18
Ti	29 ± 14	93 ± 104	20 ± 7	51 ± 26	9,0 ± 4,2	7 ± 8	109 ± 64
V	1,26 ± 0,29	2,02 ± 1,92	0,90 ± 0,26	1,46 ± 0,57	0,43 ± 0,21	0,36 ± 0,7	3,25 ± 2,01
Cr	1,21 ± 0,53	0,95 ± 0,69	0,60 ± 0,08	0,73 ± 0,17	0,64 ± 0,45	0,34 ± 0,13	2,22 ± 1,21
Mn	649 ± 6	483 ± 29	587 ± 307	933 ± 162	530 ± 337	835 ± 179	825 ± 718
Fe	735 ± 191	1143 ± 1100	401 ± 113	829 ± 338	239 ± 117	175 ± 62	3035 ± 1781
Co	0,30 ± 0,17	0,40 ± 0,26	0,18 ± 0,06	0,47 ± 0,41	0,10 ± 0,06	0,42 ± 0,08	0,81 ± 0,51
Ni	7,72 ± 8,75	1,46 ± 0,61	1,77 ± 0,21	1,55 ± 0,17	1,56 ± 0,97	1,15 ± 0,07	2,98 ± 0,96
Cu	5,86 ± 0,41	4,29 ± 0,29	4,74 ± 0,50	5,18 ± 1,27	4,07 ± 2,96	4,24 ± 0,23	7,02 ± 3,00
Zn	60 ± 3	54 ± 3	62 ± 6	69 ± 16	32 ± 18	77 ± 23	58 ± 7
As	nd	0,25 ± 0,11	0,21 ± 0,07	0,19 ± 0,02	0,28 ± 0,12	0,10	0,79 ± 0,13
Mo	0,14 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,09 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,05 ± 0,2	0,22 ± 0,02
Ag	nd	0,01	0,01	0,02	nd	nd	0,06
Cd	0,22 ± 0,02	0,15 ± 0,10	0,12 ± 0,01	0,18 ± 0,03	0,08 ± 0,05	0,22 ± 0,11	0,16 ± 0,03
Sb	0,11 ± 0,03	0,11 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,02	0,09 ± 0,003

Ba	53 ± 12	62 ± 43	46 ± 0,46	147 ± 62	18 ± 12	45 ± 9	29 ± 5
W	0,06 ± 0,04	0,04 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,53 ± 0,49	nd	0,09 ± 0,02
Tl	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,04	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,06	0,08 ± 0,05
Pb	13,8 ± 6,17	2,02 ± 0,40	2,28 ± 0,05	2,23 ± 0,63	1,53 ± 0,99	1,01 ± 0,42	3,97 ± 0,63

3.3 Hypothèse 3 : Les dépôts atmosphériques contribuent de manière importante aux concentrations en nutriments dans les mousses

Les mousses sont souvent utilisées comme bioindicateurs de la déposition atmosphérique en métaux et sont considérées comme de très bons bioaccumulateurs des métaux provenant de ces dépôts. La littérature rapporte que les dépôts atmosphériques sont la principale source des métaux contenus dans les mousses, celle-ci ne possédant pas de racines pour aller les récupérer dans les horizons plus profonds du sol.

Ici j'ai cherché à évaluer si la déposition atmosphérique est une source de métaux importante pour les mousses de la forêt boréale québécoise. Les coefficients de transfert de masse des métaux (τ) entre les différents horizons en fonction de la profondeur (Kraepiel *et al.*, 2015) sont présentés dans la Figure 16 et l'Annexe 2.

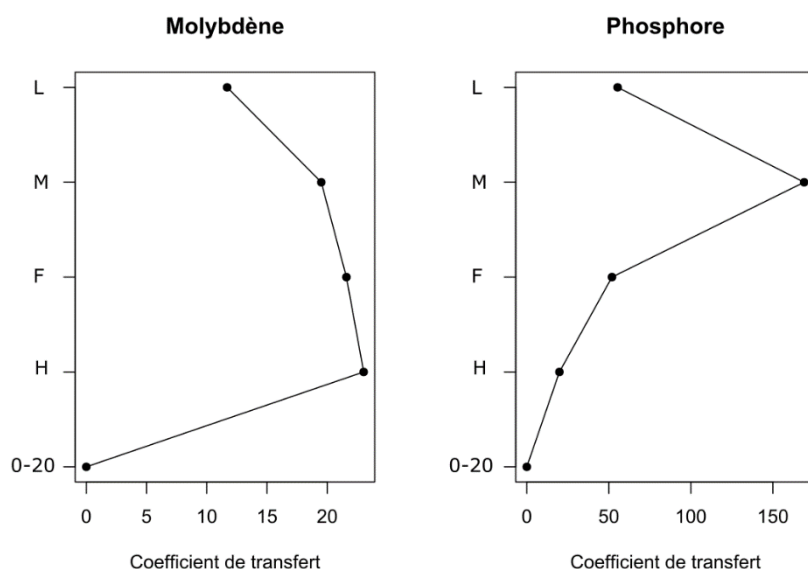


Figure 16 : Coefficients de transfert pour le Mo et le P calculés à partir des carottes de sol du site de Tirasse. Avec sur l'axe des ordonnées les différents compartiments du sol : L pour litière, M pour mousses, F pour horizon de fermentation et H pour Humus, 0 – 20 correspond aux 20 premiers cm de l'horizon minéral.

Pour les éléments d'intérêt (ici Mo et P), des différences sont observées entre les horizons. Un enrichissement des horizons organiques ($\tau > 0$) : litières, mousses et horizons F et H, par rapport à l'horizon minéral est observé. Plus particulièrement, les mousses sont fortement enrichies en P, ce qui semble cohérent puisque le P est un constituant principal de la structure de la mousse. L'enrichissement des horizons supérieurs par rapport aux horizons les plus profonds reflète soit l'apport de métaux par la déposition atmosphérique soit la mobilisation de métaux par l'intermédiaire de la végétation et la re-déposition via de la litière (Kraepiel *et al.*, 2015).

Pour ces figures, j'ai utilisé le ratio du contenu de chaque métal dans les matrices (dépositions atmosphériques, mousses et litières) par rapport à son contenu en Al. L'utilisation de ce ratio permet de faire un lien entre la variabilité des métaux absorbés par les végétaux, ainsi que ceux présents dans l'atmosphère, et les métaux présents originellement dans la roche mère (Bargagli *et al.*, 1995). Les figures 17 A et B montrent l'absence de corrélation nette entre la composition des dépositions atmosphériques et celle des mousses, des litières et de l'horizon minéral. Les figures 17 B et C, au contraire, présentent une forte corrélation respectivement entre la composition métallique des mousses et celle de la litière, et entre la composition métallique de la litière et celle de l'horizon organique des sols. La litière semble donc être une source de métaux plus importante pour les mousses que les dépositions atmosphériques directes sur le site de Tirasse et les sites plus au nord où les dépositions atmosphériques en métaux sont connues pour être faibles (Darnajoux *et al.*, 2015). Les nutriments contenus dans la végétation et sa litière provenant majoritairement des sols, nos résultats indiquent que la végétation est sélective sur les nutriments et les quantités qu'elle prélève dans les sols (Figure 17 B). La litière possède une composition particulière et cette composition se retrouve ensuite dans les mousses et les horizons organiques des sols (Figure 17 C et D).

Notre hypothèse est donc ici invalidée pour la majorité de la forêt boréale. Cependant, les mousses prélevées sur les sites les plus au sud sont plus enrichies en métaux (Figure 15 et Tableau 4) que les sites les plus au nord. Il est probable que les dépositions atmosphériques aient une plus grande contribution sur ces sites. Utiliser le même traitement sur ces sites plus au Sud pourrait donc être intéressant. Il pourrait également être important de considérer les dépositions atmosphériques sèches et humides telles que les pluviollessivats, c'est-à-dire les eaux de précipitations ruisselant sur la végétation avant d'atteindre les mousses, comme autres sources de métaux pour les mousses. Si la litière est la source principale de nutriments pour les mousses et les fixateurs d'azote en milieu boréal isolé, il serait important de comprendre les mécanismes de transfert de métaux entre la litière et les mousses. L'effet de l'azote sur ces transferts sera étudié dans la partie 3.6 ci-dessous.

3.4 Hypothèse 4 : Variations saisonnières des contenus en métaux des mousses

La littérature, tout comme certaines de nos données collectées en forêt boréale québécoise (discutées dans le chapitre 4), fait référence à des variations saisonnières des limitations en Mo de la FBA (Darnajoux *et al.*, en préparation, Jean *et al.*, 2013; Rousk *et al.*, 2016). En effet, la limitation de la FBA par Mo a été rapportée comme plus importante en fin de saison dans des litières de forêt tempérée froide du sud du Québec (Jean *et al.*, 2013), des cyanolichens (Darnajoux *et al.*, 2014) et des mousses (Chapitre 4). Les variations des facteurs environnementaux (température, humidité, etc.), ainsi que la croissance de la plante influençant les besoins en nutriments, influençant les teneurs en nutriments pourraient expliquer ces variations saisonnières de la limitation en nutriments de la FBA.

La Figure 18 présente l'évolution saisonnière du contenu en Mo et P des mousses collectées sur le site de Tirasse en 2016 (Figure 10).

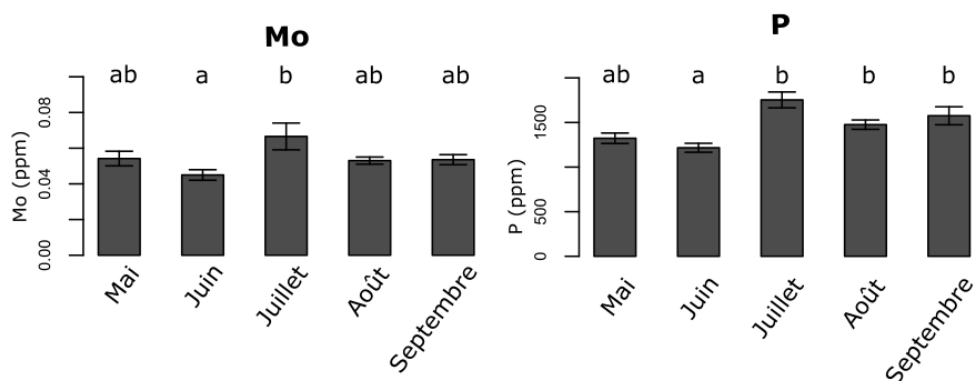


Figure 18 : Quantités de Mo et P en ppm mesurées dans les mousses en cours de la saison de croissance de l'été 2016 sur le site de Tirasse. Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur-type, avec $n = 6$.

Tableau 5 : Quantités de métaux en ppm mesurées dans les mousses en cours de la saison de croissance de l'été 2016 sur le site de Tirasse. Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 réplicas \pm SD, et nd correspond à des valeurs non détectées par ICP-MS.

Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre
-----	------	---------	------	-----------

Na	88 ± 29	88 ± 12	234 ± 73	151 ± 28	167 ± 20
Mg	785 ± 99	785 ± 123	973 ± 167	823 ± 139	894 ± 172
Al	51 ± 17	51 ± 18	92 ± 25	95 ± 26	88 ± 21
P	1323 ± 144	1323 ± 123	1753 ± 218	1476 ± 129	1575 ± 247
K	5692 ± 754	5692 ± 641	6321 ± 931	5414 ± 508	5700 ± 491
Ca	2235 ± 405	2235 ± 547	3486 ± 529	2921 ± 530	2987 ± 657
Sc	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Ti	1,51 ± 0,37	1,51 ± 0,42	2,97 ± 0,88	2,60 ± 0,62	2,56 ± 0,67
V	0,14 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,25 ± 0,08	0,20 ± 0,03	0,19 ± 0,03
Cr	0,11 ± 0,04	0,11 ± 0,03	0,20 ± 0,03	0,20 ± 0,03	0,20 ± 0,05
Mn	467 ± 148	467 ± 80	538 ± 95	429 ± 87	369 ± 74
Fe	65 ± 12	65 ± 11	114 ± 25	93 ± 15	87 ± 13
Co	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,03
Ni	0,97 ± 0,26	0,97 ± 0,10	1,54 ± 0,32	1,42 ± 0,49	1,22 ± 0,26
Cu	5,59 ± 0,97	5,59 ± 0,77	5,33 ± 0,82	5,30 ± 0,83	4,95 ± 0,59
Zn	35 ± 0,8	35 ± 5	48 ± 15	40 ± 8	35 ± 6
As	0,18 ± 0,02	0,18 ± 0,06	0,31 ± 0,08	0,26 ± 0,03	0,26 ± 0,05
Mo	0,054 ± 0,010	0,054 ± 0,007	0,067 ± 0,018	0,053 ± 0,005	0,054 ± 0,007
Ag	nd	nd	nd	Nd	nd
Cd	0,061 ± 0,010	0,061 ± 0,004	0,068 ± 0,012	0,068 ± 0,018	0,064 ± 0,014
Sb	0,068 ± 0,017	0,068 ± 0,011	0,102 ± 0,036	0,072 ± 0,017	0,053 ± 0,010
Ba	16 ± 6	16 ± 7	21 ± 4	18 ± 5	16 ± 6
W	0,014 ± 0,003	0,014 ± 0,003	0,009 ± 0,002	0,009 ± 0,008	0,006 ± 0,003

Tl	0,062 ± 0,044	0,062 ± 0,041	0,095 ± 0,071	0,057 ± 0,034	0,062 ± 0,051
Pb	0,761 ± 0,186	0,761 ± 0,124	1,137 ± 0,295	0,852 ± 0,150	0,741 ± 0,134

Pour tous les métaux, une diminution du contenu des mousses en nutriments est visible au mois de juin (Tableau 5 et Figure 18). Le contenu des mousses en Mo et en P semble augmenter au mois de juillet. Ces variations dans les contenus en nutriments ne sont pas le simple reflet des variations dans la déposition atmosphérique. Ceci est confirmé par les conclusions de la partie 3.3 : les dépositions atmosphériques ne sont pas la source principale de métaux dans cette partie de la forêt boréale. La composition des dépositions atmosphériques varie beaucoup au cours de la période de croissance (Figure 19).

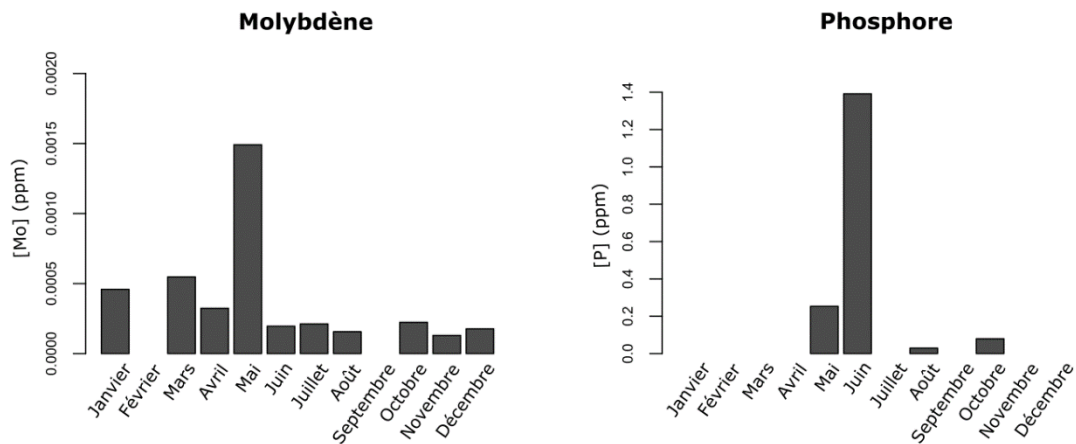


Figure 19 : Contenu en métaux des précipitations en ppm sur le site de Tirasse en 2014. Les échantillons pour les mois de février et septembre n'existent pas. (n=1)

En effet, les quantités de métaux (Mo) diminuent à partir de juin avant d'augmenter en octobre. Les quantités de P sont très importantes en juin, sûrement à cause de la formation et de la libération de pollen par les arbres, essentiellement les bouleaux et les épinettes (Lee *et al.*, 1996). Les dépositions en métaux en juillet et août sont négligeables (indétectables à l'ICPMS). Il ne semble pas y avoir de corrélation entre les variations saisonnières de la FBA et de la composition totale en Mo des mousses, ni entre les variations

saisonniers de la composition des mousses et des dépôts atmosphériques. D'autres facteurs sont sûrement à l'origine des variations des limitations de la FBA par le Mo. La biodisponibilité du Mo dans les mousses et ses variations au cours de la saison est une piste à explorer. Les variations de ces paramètres pourraient être à l'origine de variations saisonnières dans la composition des communautés de fixateurs. Cette hypothèse sera testée dans un autre projet mené au laboratoire.

Avec ces données, il est possible d'observer que les métaux sont plus abondants au mois de juillet, alors que la littérature semble montrer que la croissance des mousses est plus importante à ce moment de la saison, moment où les dépôts sont les plus faibles. Cette observation suggère l'existence d'un mécanisme de transfert des nutriments au sein de la mousse, de ses parties les plus anciennes ou en décomposition vers les plus récentes permettant de soutenir la croissance malgré une faible déposition en nutriments.

3.5 Hypothèse 5 : Différences inter-espèces du contenu en métaux des mousses

Des données de FBA collectées en 2017 sur le transect sud / nord dans la forêt boréale québécoise ont permis de mettre en avant l'existence de différences significatives de FBA entre les deux espèces de mousses dominantes dans ces forêts (Wilcoxon, $p < 0.05$) (Figure 20). La FBA mesurée chez *Ptilium crista-castrensis* est systématiquement plus importante que la FBA mesurée chez *Pleurozium schreiberi*. Ces différences pourraient être dues à des différences de composition en métaux (en particulier Mo) et en P, indispensables à la FBA.

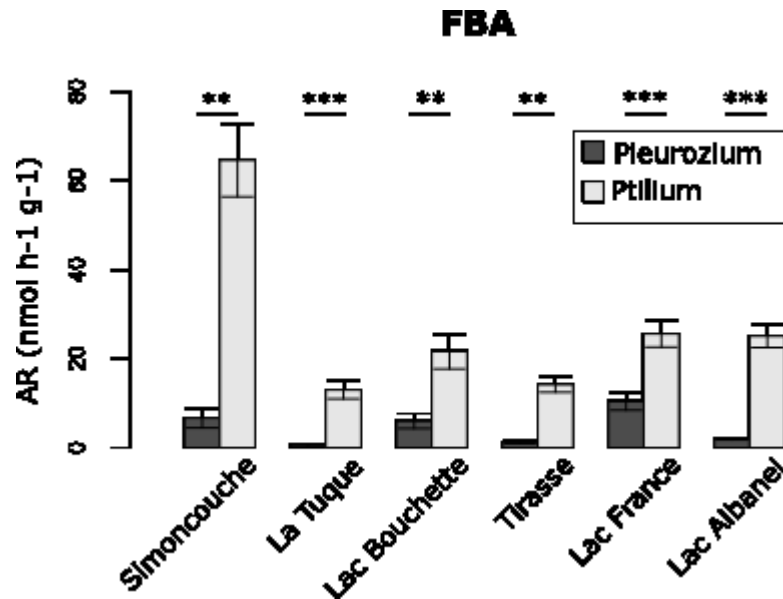


Figure 20: FBA mesurée dans les mousses *Pleurozium schreiberi* et *Ptilium crista-castrensis* collectées en juin 2017 sur les sites du transect. (Test de Wilcoxon, ** : $p < 0.1$, *** : $p < 0.005$). Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur-type avec $n = 8$.

La Figure 21 présente les contenus en nutriments pour les mousses *Pleurozium schreiberi* et *Ptilium crista-castrensis*. Pour le P et le Mo, il y a des différences significatives (Wilcoxon, $p < 0.05$), ces deux éléments étant plus abondants dans *Ptilium crista-castrensis* que dans *Pleurozium schreiberi*. Les autres éléments sont également en majorité plus abondants dans *Ptilium crista-castrensis* que dans *Pleurozium schreiberi* (Tableau 6). Ces résultats semblent indiquer que *Pleurozium schreiberi* pourrait être plus limitée en Mo que *Ptilium crista-castrensis*, ce qui pourrait expliquer que sa FBA soit moins importante. Ces résultats sont également un argument d'explication pour les résultats de la partie 4.2 : les mousses de l'espèce *Pleurozium schreiberi* sont limitées en Mo en fin de saison alors que les mousses de l'espèce *Ptilium crista-castrensis* ne le sont pas.

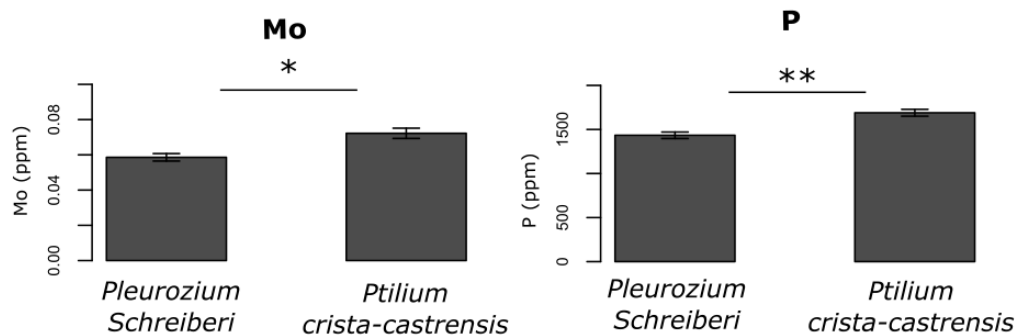


Figure 21 : Variations des contenus Mo et P mesurés dans les espèces *Pleurozium schreiberi* et *Ptilium crista-castrensis* collectées en juin et septembre 2017 sur les sites du transect. (Test de Wilcoxon, * : $p < 0.05$, ** : $p < 0.1$). Les barres d'erreurs sont calculés à partir de l'erreur type avec $n = 3$.

Tableau 6 : Contenus moyens (\pm SD) en micronutriments (ppm) des espèces *Pleurozium schreiberi* et *Ptilium crista-castrensis* collectées en juin et septembre 2017 sur les sites du transect. Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 répliques \pm SD

	Pleurozium schreiberi	Ptilium crista- castrensis
Na	113 \pm 55	140 \pm 93
Mg	1046 \pm 402	1303 \pm 476
Al	196 \pm 115	204 \pm 148
P	1434 \pm 314	1689 \pm 331
K	10773 \pm 6219	13112 \pm 7446
Ca	3898 \pm 911	4871 \pm 1175
Sc	0,11 \pm 0,04	0,10 \pm 0,05
Ti	4 \pm 4	4 \pm 7
V	0,49 \pm 0,35	0,47 \pm 0,38
Cr	0,33 \pm 0,25	0,44 \pm 0,52

Mn	459 ± 156	628 ± 188
Fe	319 ± 313	351 ± 380
Co	0,18 ± 0,12	0,21 ± 0,14
Ni	0,86 ± 0,33	1,03 ± 0,33
Cu	4,88 ± 1,00	4,37 ± 1,48
Zn	46 ± 12	52 ± 9
As	0,33 ± 0,09	0,41 ± 0,16
Mo	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,02
Ag	nd	nd
Cd	0,07 ± 0,03	0,08 ± 0,08
Sb	0,07 ± 0,03	0,06 ± 0,02
Ba	26 ± 15	30 ± 17
W	nd	nd
Tl	0,06 ± 0,03	0,03 ± 0,01
Pb	0,77 ± 0,28	0,75 ± 0,24

Il semble difficile d'apporter une conclusion sur les différences de taux de FBA entre les espèces avec uniquement des données de compositions en métaux et P. De nombreux autres facteurs tels que l'humidité ou la forme des mousses pourraient affecter la FBA au sein des différentes espèces. Ininbergs *et al.* (2011) avaient observé des différences de FBA associées à des différences de communautés de fixateurs entre les espèces en milieu boréal scandinave. Il serait intéressant de vérifier si ces différences dans la composition des communautés existent entre les espèces de mousses principales présentes en milieu boréal québécois mais également de voir si le contenu en nutriments des mousses influence la composition de ces communautés microbiennes. Cette hypothèse sera étudiée dans le cadre d'un autre projet mené dans le laboratoire.

3.6 Hypothèse 6 : La disponibilité de l'azote pour les plantes n'a pas d'effet significatif sur les quantités de Mo contenues dans les sols de la forêt boréale.

Pour les milieux tempérés, il a été proposé l'existence d'échanges d'azote et de micronutriments entre les fixateurs d'azote et les arbres (Wichard *et al.*, 2009). Les arbres seraient capables de réguler, en fonction de la quantité d'azote disponible, les quantités de Mo captées dans le sol et redistribuées aux fixateurs d'azote par l'intermédiaire de la litière afin de stimuler leur activité. En milieu boréal, la litière semble être une source importante de métaux pour les mousses, il semble donc intéressant d'y tester l'existence de ce transfert de Mo. Cependant, la présence d'une compétition entre les arbres et les mousses pour le N semble plutôt suggérer que ce concept de pompe à Mo n'existe pas en forêt boréale.

Les tableaux 7 et 8 présentent les résultats des analyses faites à partir des carottes de sols prélevées à Tirasse et à La Flamme (Figure 10, Matériel et Méthode) sur des parcelles sur lesquelles les ajouts d'azote marqué (^{15}N) sont faits depuis 18 années (voir chapitre 2 partie 2.1.2). Ces ajouts correspondent à 3 et 10 fois la déposition naturelle annuelle.

Tableau 7 : Quantités de métaux en ppm mesurées dans les carottes de sols prélevées sur les parcelles de l'expérience d'ajout de 15N sur le site de Tirasse. (T : Traitement témoin, N*3 : Traitement 3*N dans les dépositions atmosphériques, N*10 : Traitement 10*N dans les dépositions atmosphériques, L : Litière, M : Mousse, F : Horizon de fermentation, H : Horizon d'accumulation de la matière organique, 0-20 ; 20-40 ; 40-60 : Horizons minéraux). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 répliques \pm SD.

		T	N*3	N*10
P	L	606 \pm 315	817 \pm 112	819 \pm 143
	M	1386 \pm 111	1377 \pm 64	NA
	F	836 \pm 15	713 \pm 74	554 \pm 110
	H	618 \pm 106	550 \pm 50	468 \pm 76
Mo	L	0,07 \pm 0,01	0,16 \pm 0,1	0,06 \pm 0,01
	M	0,07 \pm 0,005	0,08 \pm 0,001	NA

F	0,18 ± 0,05	0,15 ± 0,02	0,15 ± 0,04
H	0,29 ± 0,02	0,36 ± 0,03	0,36 ± 0,08

Tableau 8 : Quantités de métaux en ppm mesurées dans les carottes de sols prélevées sur les parcelles de l'expérience d'ajout de 15N sur le site de La Flamme. (T : Traitement témoin, N*3 : Traitement 3*N dans les dépositions atmosphériques, N*10 : Traitement 10*N dans les dépositions atmosphériques L : Litière, M : Mousse, F : Horizon de fermentation, H : Horizon d'accumulation de la matière organique, 0-20; 20-40; 40-60 : Horizons minéraux). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 réplicas ± SD.

		T	N*3	N*10
P	L	1301 ± 89	1335 ± 146	1456 ± 82
	M	1824 ± 133	1402 ± 315	NA
	F	1449 ± 225	1217 ± 35	1879 ± 459
	H	1551 ± 292	1472 ± 50	1999 ± 402
Mo	L	0,12 ± 0,02	0,07 ± 0,004	0,1 ± 0,01
	M	0,14 ± 0,01	0,21 ± 0,09	NA
	F	0,55 ± 0,22	0,28 ± 0,03	0,45 ± 0,2
	H	0,64 ± 0,2	0,84 ± 0,1	0,83 ± 0,09

Le premier résultat extrait de ces données est l'absence de mousses sur les parcelles sur lesquelles est appliqué l'azote en quantité 10 fois supérieure aux dépositions atmosphériques annuelles. Duprè *et al.* (2010) ont observé des résultats similaires : l'ajout de fortes quantités d'azote fait diminuer le pH des sols et entraîne la diminution du nombre d'espèces de mousses sur les sites, cependant aucune variation dans les valeurs de pH des sols de nos parcelles n'a été observé (Houle, communication orale). De plus, Becker Scarpitta *et al.* (2017) ont observé une diminution de la biodiversité chez les bryophytes avec

l'augmentation des dépôts azotés et Solga *et al.* (2005) montrent que *Pleurozium schreiberi* (une des espèces majoritairement présentes sur nos sites) semble être plus sensible aux dépôts d'azote.

Nos résultats sont donc cohérents d'après la littérature. Cependant, les quantités ajoutées sont largement supérieures à celles attendues avec les changements atmosphériques. Les résultats que nous obtenons dans cette étude sont donc extrêmes et nous observerons plus certainement une diminution de la biomasse et de la biodiversité des mousses que leur disparition totale.

Nos résultats ne montrent pas d'effet significatif des ajouts d'azote sur les quantités de métaux et nutriments dans les différents horizons du sol. Une diminution des quantités de Ca, Mg (Glime, 2017), Cu, B, Fe, K, Mg, P et Zn (Weber & Wiersma, 1998) dans des mousses suite à des ajouts d'azote ont été observés. Cependant, ces variations sont associées à des pluies acides et des variations de pH que nous n'observons pas sur nos sites.

Ces résultats semblent confirmer notre hypothèse selon laquelle l'augmentation des dépôts en azote n'aurait pas d'effet significatif sur les quantités de métaux présentes dans les mousses. La théorie du mutualisme entre les fixateurs d'azote et les arbres présentée pour les milieux tropicaux et tempérés (Wichard *et al.*, 2009) ne semble donc pas être valide pour le milieu boréal.

CHAPITRE 4 DISTRIBUTION SPATIALE ET TEMPORELLE DE LA LIMITATION PAR LES NUTRIMENTS DE LA FBA RÉALISÉE PAR LES CYANOBACTÉRIES EN ASSOCIATION AVEC DES MOUSSES À L'ÉCHELLE DE LA FORÊT BORÉALE QUÉBÉCOISE.

Dynarski & Houlton (2018) ont récemment publié une méta-analyse synthétisant l'ensemble des études sur l'effet des ajouts de nutriments (N, P et Mo) sur la FBA des fixateurs non-symbiotiques. Cette synthèse révèle que P est l'élément le plus limitant de la FBA en forêt tropicale alors qu'en milieu tempéré froid et boréal Mo serait l'élément limitant le plus important. Cependant, en milieu boréal, le nombre de données est très limité en comparaison aux autres écosystèmes (tropical et tempéré froid), en particulier sur l'effet d'ajout de Mo (Rousk *et al.*, 2016). Ici, je propose de collecter de manière plus systématique des données sur la distribution de la limitation de la FBA par Mo et P en milieu boréal québécois le long d'un transect sud / nord de 1000 km (Figure 10). Jean *et al.* (2013) ont montré qu'en forêt tempérée froide du sud du Québec, la limitation de la FBA par les fixateurs d'azote libre est fortement influencée par la saison, avec une limitation en P en début de saison et une limitation en Mo en fin de saison. Ainsi, j'évaluerai également la réponse de la FBA des mousses à des ajouts de P et Mo au cours de la saison de croissance. J'évaluerai aussi le rôle d'autres nutriments jusqu'alors peu considérés : le Fe et le S. En effet, l'existence d'une limitation de la FBA en Fe a été mise en avant dans des milieux tropicaux (Winbourne *et al.*, 2017). Elle pourrait exister en milieu boréal car les mousses sont un milieu pauvre en métaux (Chapitre 3). Anderson *et al.*, 1949 ont montré que le S pouvait être un élément limitant de la FBA pour des légumineuses, et une forte activation de gènes du métabolisme du S a été observée dans des cyanobactéries associées à des mousses (Warshan *et al.*, 2017). Je testerai spécifiquement 4 hypothèses dans ce chapitre.

4.1 Hypothèse 1 : Évaluation de la FBA à l'échelle d'un transect sud / nord de la forêt boréale québécoise : la FBA est plus importante aux plus hautes latitudes car les dépôts azotés sont moins abondants.

Il est possible qu'il existe également un gradient dans la FBA réalisée dans les mousses de la forêt boréale. En effet, la FBA est dépendante des quantités d'azote présentes dans le milieu et, au Québec, un gradient

a été observé dans les dépôts d'azote, celles-ci étant plus importantes au sud où la population est la plus dense qu'au nord (Figure 5, partie 1.2.1).

La Figure 22 présente les résultats obtenus pour les mesures de FBA faites sur le transect sud / nord lors de l'été 2017. Le site de La Flamme, le plus au sud, fixe significativement moins que les autres mais il n'y a pas d'augmentation significative de la FBA en fonction de la latitude pour les autres sites. En 2014, Rousk *et al.* ont montré l'existence d'un seuil d'inhibition de la FBA par l'azote. La valeur de ce seuil a été définie autour de 10kg/ha/an, or cette valeur correspond à celle des dépôts azotés enregistrée à La Flamme. Les dépôts atmosphériques en N mesurés et estimés sur les autres sites sont toujours inférieures à cette valeur (Figure 22). L'effet inhibiteur des dépôts atmosphériques en N sur la FBA des mousses est donc actuellement assez limité au Québec et s'exprime essentiellement dans les zones les plus au sud du Québec (ex. La Flamme).

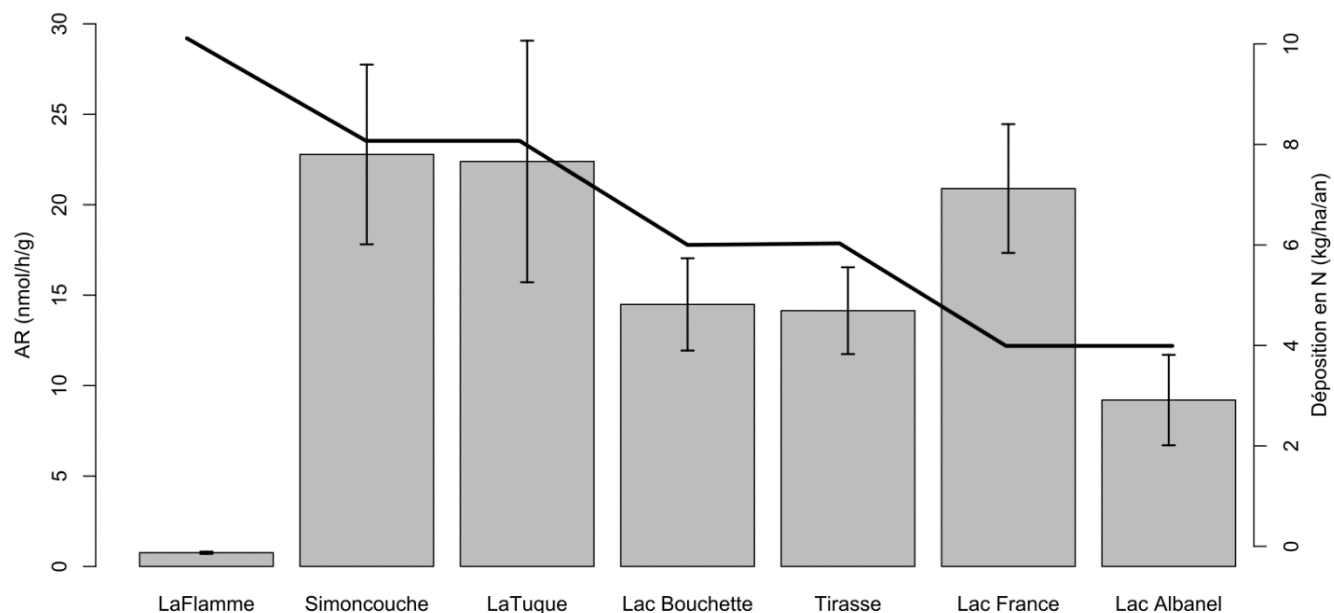


Figure 22 : Dépôts d'azote en kg / ha / an (ligne) et moyenne de la mesure de la FBA par ARA en nmolC₂H₂ / g / h (barre) pour toutes les espèces de mousses et les deux périodes d'échantillonnage en

fonction des sites de collecte du transect. Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec $n = 8$.

À l'avenir, pour observer de réels effets des dépositions azotées sur la FBA, celles-ci devraient augmenter de manière très importante ($>10\text{kg/ha/an}$). Les tendances actuelles montrent une diminution des dépositions atmosphériques en N en Amérique du nord et au Québec, la FBA va donc sans doute continuer à contribuer de manière importante aux apports en N dans la forêt boréale québécoise.

Sur le site du Lac Albanel, le taux de FBA est significativement inférieur aux autres sites, à l'exception du site de La Flamme. Il semble que le contenu en métaux, notamment en métaux toxiques pour les fixateurs comme le Cd, As ou Pb (Scott *et al.*, 2018), soit plus important sur le site du Lac Albanel (Annexe 1). Un substrat géologique différent ou un incendie récent peuvent être la cause de cet enrichissement en métaux (Chapitre 4, partie 3.2).

4.2 Hypothèse 2 : La limitation de la FBA en Mo et en P est plus importante au nord qu'au sud

L'hypothèse testée ici est que les limitations de la FBA en Mo et en P vont varier spatialement en milieu boréal, notamment entre le nord et le sud du Québec. Reed *et al.* (2013) et Darnajoux *et al.* (en préparation) ont montré que les matrices avec un contenu en Mo inférieur à 200 ppb avaient des prédispositions aux limitations de la FBA en Mo. Dans le chapitre précédent il a été démontré que les concentrations en Mo étaient le plus souvent inférieures à ce seuil, mais que des variations du contenu en Mo des mousses étaient visibles entre les sites, avec une tendance à diminuer vers le nord.

Les tableaux 9 et 10 présentent les résultats des mesures de la FBA par ARA réalisées après des ajouts de Mo et de P sur les espèces de mousses *Pleurozium schreiberi* et *Ptilium crista-castrensis* au début des mois de juin (Tableau 9) et de septembre 2017 (Tableau 10). Pour le Mo, aucun effet significatif n'est observé en juin et en septembre, sur aucun site. Aucune limitation en Mo n'est observée pour ces périodes en forêt boréale québécoise.

Tableau 9: Valeurs ARA en nmol C₂H₂ /h / g mesurées dans l'espèce *Pleurozium schreiberi* pour les traitements témoins (T) au Mo et au P appliqués au mois de juin et septembre 2017 sur les mousses collectées sur les sites du transect. (*° p<0.05, ** : p<0.01, ***° p<0.001). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 réplicas ± SD.

Période de prélèvement	Traitement	La Flamme	Simoncouche	La Tuque	Lac Bouchette	Tirasse	Lac France	Lac Albanet
Juin	T	0,46 ± 0,06	3,6 ± 0,08	0,55 ± 0,02	6,0 ± 1,7	1,2 ± 0,27	10 ± 1,9	1,9 ± 0,20
	Mo	0,52 ± 0,06	4,2 ± 1,2	0,67 ± 0,04	7,5 ± 1,6	0,83 ± 0,16	9,4 ± 1,8	2,6 ± 0,53
	P	0,39 ± 0,03	1,0 ± 0,25***	0,45 ± 0,04	1,8 ± 0,41**	0,41 ± 0,20***	3,4 ± 1,1*	1,6 ± 0,25
Septembre	T	0,68 ± 0,17	8,2 ± 2,4	9,5 ± 1,9	3,6 ± 0,80	13 ± 2,5	6,3 ± 1,1	0,77 ± 0,12
	Mo	0,84 ± 0,18	5,9 ± 1,07	9,3 ± 2,5	4,3 ± 1,2	9,7 ± 1,3	6,7 ± 0,99	0,69 ± 0,24
	P	0,56 ± 0,10	0,95 ± 0,18*	1,8 ± 0,29	1,0 ± 0,11	1,13 ± 0,17***	2,5 ± 0,27*	0,86 ± 0,22

Tableau 10: Valeurs ARA en nmol C₂H₂ /h / g mesurées dans l'espèce *Ptilium crista-castrensis* et *Hylocomium splendens* (site de La Flamme) pour les traitements témoins (T) au Mo et au P appliqués au mois de juin et septembre 2017 sur les mousses collectées sur les sites du transect. (*° p<0.05, ** : p<0.01, ***° p<0.001). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 réplicas ± SD.

Période de prélèvement	Traitement	La Flamme	Simoncouche	La Tuque	Lac Bouchette	Tirasse	Lac France	Lac Albanet
Juin	T	1,13 ± 0,32	26 ± 2,9	13 ± 2,0	22 ± 3,9	14 ± 1,7	25 ± 2,9	25 ± 5,6
	Mo	1,4 ± 0,46	31 ± 4,4	23 ± 7,5	13 ± 2,9	13 ± 1,9	30 ± 3,1	20 ± 2,0

	P	0,48 ± 0,09*	12 ± 2,56***	4,1 ± 0,68***	4,7 ± 0,89***	3,6 ± 0,84***	13 ± 3,9**	12 ± 1,6*
Septembre	T	0,76 ± 0,1	52 ± 4,6	66 ± 7,1	26 ± 2,9	27 ± 1,7	41 ± 3,5	9,0 ± 2,4
	Mo	0,88 ± 0,20	52 ± 6,9	46 ± 5,4	31 ± 4,4	29 ± 2,63	51 ± 3,3	11 ± 3,9
	P	0,52 ± 0,07	15 ± 1,6**	21 ± 3,9***	12 ± 2,6*	8,6 ± 1,1***	17 ± 2,3***	3,8 ± 0,88

Cependant Rousk *et al.* (2016) ont mis en avant une limitation en Mo sur le site de Tirasse en fin de saison. Des ajouts de Mo ont été faits fin septembre sur 5 sites (La Tuque, Lac Bouchette, Tirasse, Lac France et Lac Albanel) (Figure 23). Après ces ajouts, une différence significative entre les traitements témoin et avec Mo est observée, mais uniquement pour l'espèce *Pleurozium schreiberi*. Ces résultats indiquent que les limitations de la FBA en Mo apparaissent plutôt en fin de saison, comme l'ont observé Rousk *et al.* (2016), et qu'elles varient beaucoup selon les espèces testées. Ces variations sont potentiellement liées aux variations dans le contenu métallique des mousses au cours de la saison décrites dans le chapitre précédent : l'espèce *Ptilium crista-castrensis* contenant significativement plus de Mo que l'espèce *Pleurozium schreiberi*; mais aussi à des variations dans les communautés de fixateurs au cours de la saison. Ces dernières variations feront l'objet d'un futur travail au sein du laboratoire.

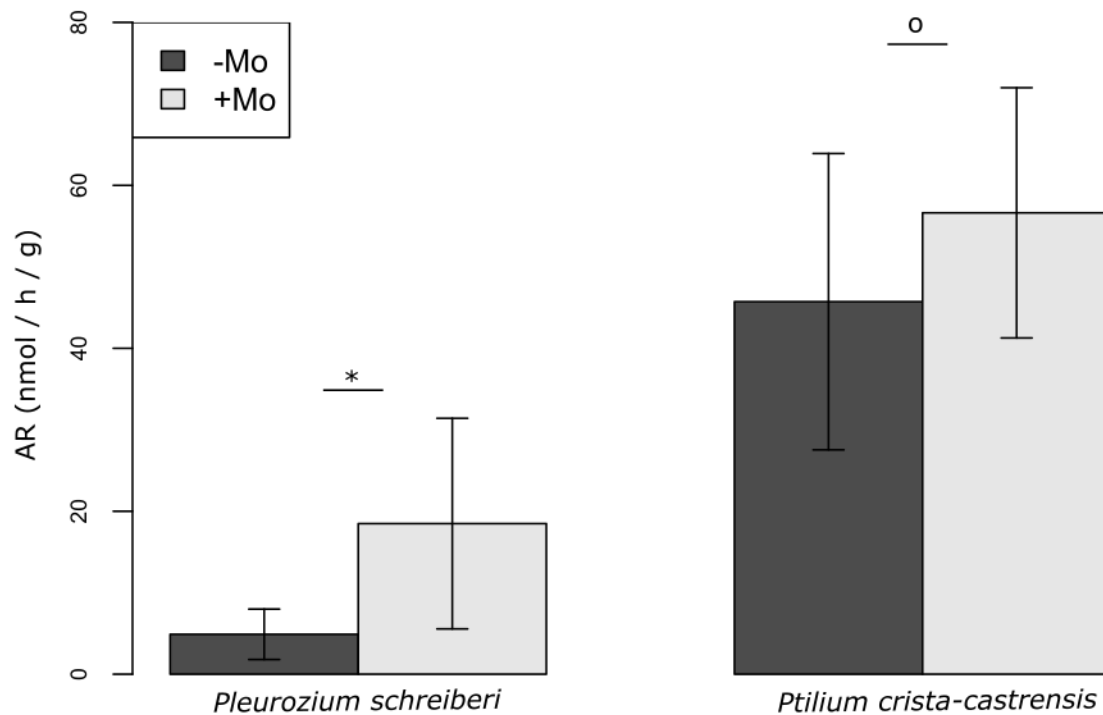


Figure 23 : Effet des ajouts de Mo sur la FBA sur deux espèces de mousses collectées sur les sites du transect à la fin du mois de septembre 2017. (Test de Wilcoxon : o :Pas de différence significative, * : $p < 0.05$). Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec $n = 8$.

Les tableaux 9 et 10 montrent également une absence de limitation pour les ajouts de P. Au contraire, lorsque que le P est ajouté, la FBA est inhibée de manière significative. Des ajouts de NaH_2PO_4 a des quantités de l'ordre de celle contenu dans les dépôts atmosphériques ont été réalisé (Figure 24), et ces ajouts n'affectent pas significativement la FBA.

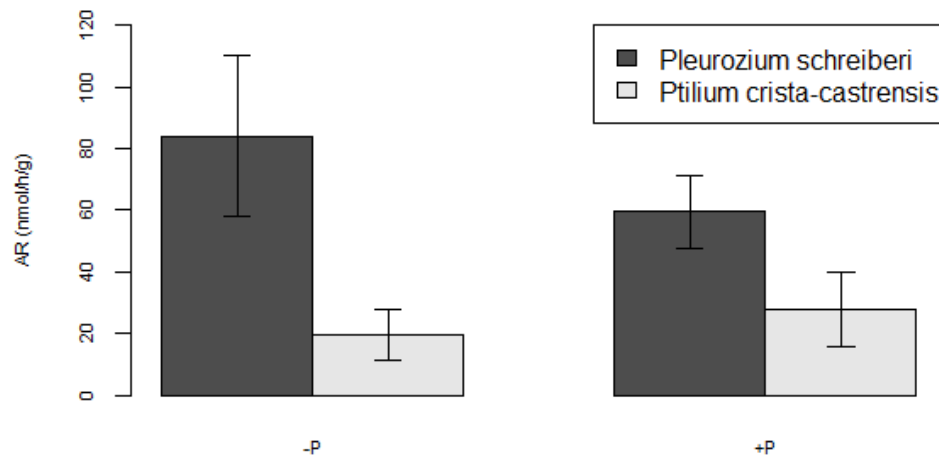


Figure 24 : Effet des ajouts de P en quantités 10 fois supérieures à celles des dépôts atmosphériques sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'août 2018. (Kruskal-Wallis, pas de différence significative). Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec $n = 8$.

La FBA n'est pas limitée par le P, cependant elle a diminué de manière significative. Ces résultats sont similaires à ceux que l'on peut trouver dans la littérature. La méta-analyse de Dynarski & Houlton (2018) semble indiquer que les ajouts de P n'ont que peu d'effet sur la FBA en milieu boréal, et qu'ils ont un effet négatif sur la FBA en milieu tempéré. Cependant, le nombre de données pour la forêt boréale reste très faible comparativement à la forêt tempérée (respectivement : $n = 9$ et $n = 53$). De plus les données utilisées pour la forêt boréale canadienne proviennent essentiellement des articles de Rousk *et al.* (2016) et Jean *et al.* (2013). L'article de Jean *et al.* (2013), portant sur des litières, et les données de Rousk *et al.* (2016), sur les mousses, ne montrent pas d'effet ou des effets négatifs des ajouts de P sur la FBA.

Aujourd'hui ces résultats sont difficilement expliqués. Il semble que les organismes fixateurs d'azote soient moins efficaces pour récupérer le P que d'autres organismes non fixateurs (Vitousek *et al.*, 2002).

Le P, nécessaire au fonctionnement de la Nase des cyanobactéries, pourrait donc être récupéré par d'autres organismes dont la croissance est limitée par le P, comme les champignons.

Treseder (2004) a montré que l'ajout de P entraînait la diminution des quantités de champignons saprophytes. Néanmoins, si les saprophytes colonisent les mousses, ils colonisent plutôt la partie brune (non vivante) des mousses, la partie verte (vivante) étant colonisées par d'autres types de champignons, tels que des pathogènes de plantes et des champignons endophytes (Kauserud *et al.*, 2008; Davey *et al.*, 2017). L'ajout de P pourrait lever la limitation de la croissance de ces espèces et leur permettre de consacrer plus d'énergie à d'autres activités comme l'acquisition d'azote par la minéralisation (Chen & Ferris, 2000). La minéralisation de cet azote par les champignons le rendrait plus disponible pour les organismes fixateurs, qui n'auraient plus besoin de fixer. Cette hypothèse pourrait être confirmée par la réalisation de mesures de la FBA sur des mousses sur lesquelles les communautés de champignons auraient été supprimées à l'aide de fongicides avant l'application du traitement au P, ou des mesures de minéralisation du P.

4.3 Hypothèse 3 : Il existe une limitation de la FBA par le Fe en milieu boréal québécois

L'hypothèse testée ici est l'existence d'une limitation de la FBA par le Fe en milieu boréal québécois. Pour tester cette hypothèse, des ajouts de Fe ont été faits sur les mousses collectées sur les différents sites du transect en juin et en septembre 2017.

Au mois de juin, les ajouts de fer affectent significativement la FBA (ANOVA, $p < 0.05$) de manière négative (Tableau 11). Les résultats sont constants d'une espèce à l'autre et d'un site à l'autre. Une série de test avec des concentrations et des formes de Fe (voir partie 2.2.2.2) apportées différentes a été réalisée (Figure 25).

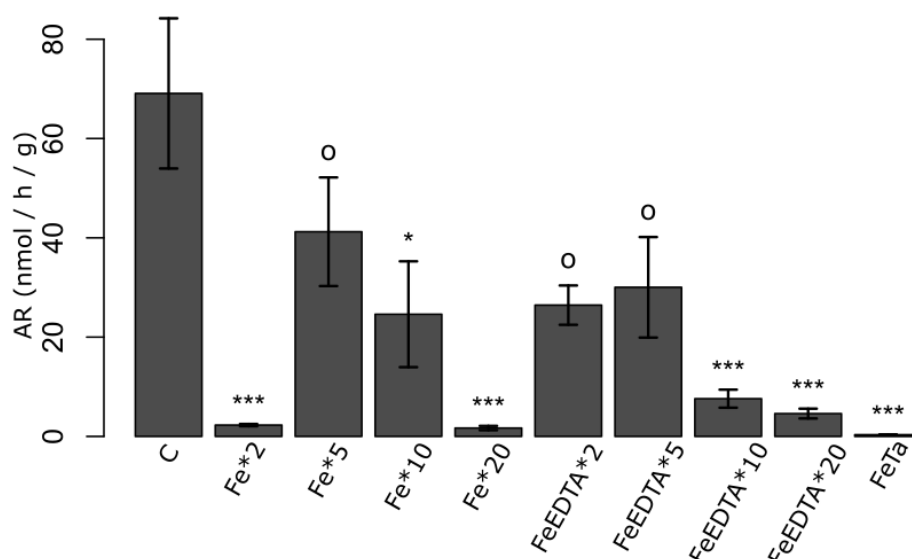


Figure 25 : Effet des ajouts de Fe, en quantités 2, 5, 10 et 20 fois supérieures à celles des mousses et sous plusieurs formes, sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois de juillet 2018. (Kruskal-Wallis , * $p < 0.05$, ** : $p < 0.01$, *** $p < 0.001$, o : pas de différences significatives). Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec $n = 8$.

Tableau 11: Valeurs ARA en nmol C₂H₂ /h/g mesurées dans l'espèce *Pleurozium schreiberi* pour traitements témoin (T) et au fer (Fe) appliqués aux mois de juin et septembre 2017 sur les mousses collectées sur les sites du transect. (* $p < 0.05$, ** : $p < 0.01$, *** $p < 0.001$). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 réplicas \pm SD.

Période de prélèvement	Traitement	La Flamme	Simoncouche	La Tuque	Lac Bouchette	Tirasse	Lac France	Lac Albanel
Juin	T	0,46 \pm 0,06	3,6 \pm 0,08	0,55 \pm 0,02	6,0 \pm 1,7	1,2 \pm 0,27	10 \pm 1,9	1,9 \pm 0,20
	Fe	0,38 \pm 0,09	0,54 \pm 0,7***	0,47 \pm 0,08	0,54 \pm 0,33***	0,46 \pm 0,05*	2,0 \pm 3,6***	0,43 \pm 0,15***
Septembre	T	0,68 \pm 0,17	8,2 \pm 2,4	9,5 \pm 1,9	3,6 \pm 0,80	13 \pm 2,5	6,3 \pm 1,1	0,77 \pm 0,12

Fe	0,42 ± 0,14	0,41 ± 0,22***	0,95 ± 0,56***	0,71 ± 0,31**	1,15 ± 0,48***	1,37 ± 0,24***	0,51 ± 0,24
----	-------------	----------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------

Quelles que soient les quantités ou la forme de Fe appliquées, l'inhibition de la FBA demeure. Pour le mois de septembre (Tableau 12), les traitements ont été réalisés avec des quantités de Fe ajoutées 5 fois supérieures à celles contenues dans les mousses (Chapitre 2). Pourtant les résultats sont semblables à ceux observés au mois de juin (Tableau 11 et 12).

Tableau 12 : Valeurs ARA en nmol C₂H₂ /h / g mesurées dans l'espèce *Ptilium crista castrensis* et *Hylocomium splendens* (site de La Flamme) pour les traitements témoin (T) et au fer (Fe) appliqués aux mois de juin et septembre 2017 sur les mousses collectées sur les sites du transect (* p<0.05, ** : p<0.01, *** p<0.001). Les valeurs rapportées sont la moyenne de 8 répliques ± SD

Période de prélèvement	Traitement	La Flamme	Simoncouche	La Tuque	Lac Bouchette	Tirasse	Lac France	Lac Albanel
Juin	T	1,13 ± 0,32	26 ± 2,9	13 ± 2,0	22 ± 3,9	14 ± 1,7	25 ± 2,9	25 ± 5,6
	Fe	0,33 ± 0,13*	0,92 ± 0,43***	0,79 ± 0,13***	0,92 ± 0,51***	4,5 ± 4,5***	1,1 ± 0,56***	0,91 ± 0,30***
Septembre	T	0,76 ± 0,10	52 ± 4,6	66 ± 7,1	26 ± 2,9	27 ± 1,7	41 ± 3,5	9,0 ± 2,4
	Fe	0,48 ± 0,20	7,9 ± 6,9***	9,38 ± 4,4***	4,8 ± 3,4***	4,6 ± 1,5***	12 ± 3,1***	5,1 ± 5,3

Des tests d'ajouts de Fe à des concentrations plus basses, de l'ordre des quantités présentes dans les dépôts atmosphériques ont été réalisés par la suite (Figure 26).

Ces résultats ne sont cependant pas similaires à ceux trouvés dans la littérature. En 2016, *Winbourne et al.* avaient démontré la limitation de la FBA par le Fe dans des sols calcaires de la forêt tropicale. Les quantités de Fe contenues dans les sols de l'étude de *Winbourne et al.* (2016) sont semblables à celles mesurées dans les sols de notre étude (~ 1000ppm) (Annexe 1), mais le pH des sols est différent

(Winbourne *et al.*, 2016 : 7 ; Forêt boréale : ~4). Cette différence de pH peut entraîner une différence de biodisponibilité pour le Fe contenu dans les deux types de sols. Le Fe sera plus biodisponible dans les sols acides de la forêt boréale que dans les sols tropicaux étudiés par Winbourne *et al.* (2016), plus alcalins. Fin d'expliquer les résultats négatifs obtenus après les ajouts de Fe, une première hypothèse a été de dire que les quantités en Fe apportées aux mousses ont été trop importantes, favorisant ainsi une réaction de Fenton et créant un stress oxydatif entraînant la mort cellulaire des cyanobactéries (Touati, 2000; Spuhler *et al.*, 2010; García-Fernández *et al.*, 2012).

Aussi, Beeck *et al.* (2018) ont montré que l'ajout de fer induisait une production de radicaux libres par des champignons ectomycorhiziens par réaction Fenton (Equation 4-1).

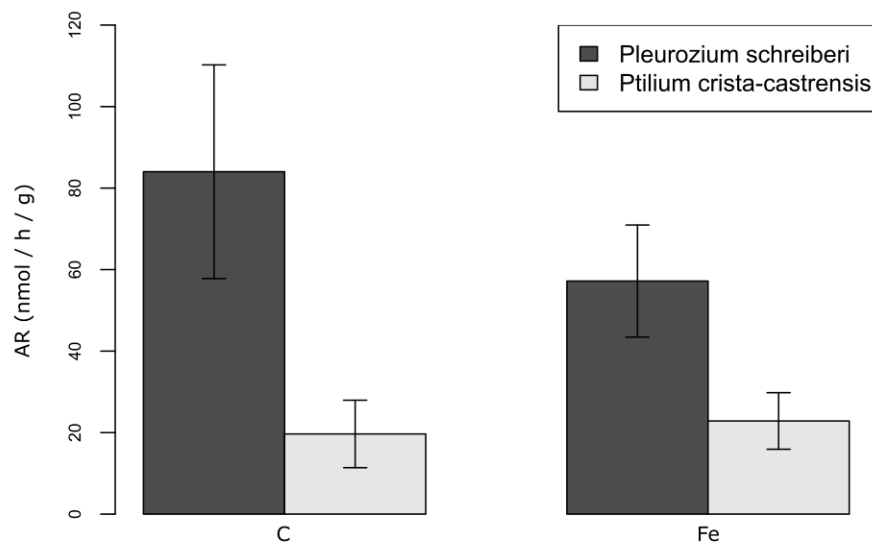
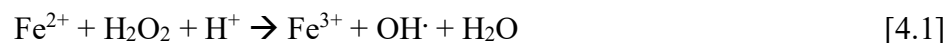


Figure 26 : Effet des ajouts de Fe en quantités 10 fois supérieures à celles des dépositions atmosphériques sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'aout 2018. C : traitement témoin, Fe : traitement au Fe. (Kruskal-Wallis, pas de différence significative). Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec n = 8.



Cette réaction favoriserait la dégradation de la matière organique (Trusiak *et al.*, 2018) et principalement la libération d'azote biodisponible pour les micro-organismes. Dès lors que cet azote devient biodisponible pour les fixateurs d'azote, ceux-ci n'ont plus besoin de fixer l'azote. La mesure de la production de radicaux libres dans les mousses après l'application du traitement au fer d'après le protocole utilisé par Beeck *et al.* (2018) permettrait de vérifier cette hypothèse.

Les résultats des tests d'ajouts avec des concentrations d'ordre atmosphérique ne montrent pas d'effet toxique du Fe sur la FBA, mais ne montrent pas non plus de limitation de la FBA par le Fe. Cependant les tests ont été menés sur des mousses séchées puis réhydratées. Il serait intéressant de refaire ces essais sur des mousses fraîches. Tester si les limitations de la FBA par le Fe varient au cours de la saison de croissance est également une piste intéressante au vu des variations du contenu en Fe dans les mousses au cours de la saison (Tableau 5).

4.4 Hypothèse 4 : Il existe une limitation en S de la FBA en milieu boréal québécois

L'hypothèse testée ici est que le S est un élément limitant de la FBA en milieu boréal. Afin de tester cette hypothèse, des ajouts de S ont été réalisés sur les mousses collectées sur le site de Tirasse en octobre 2018.

Les Figures 27 et 29 présentent les résultats des ajouts de S sur des mousses de la forêt boréale québécoise. L'ajout de S en quantités similaires aux quantités présentes dans les mousses semblent inhiber la FBA (Figure 27), alors que l'ajout de S en quantités similaires à celles apportées annuellement par les dépositions atmosphériques (Figure 29) n'ont pas d'effet significatif (Test de Kolmogorov-Smirnov <0.05). Il existe donc un effet toxique du Na₂SO₄ à haute dose sur les fixateurs. En 2016, Rousk *et al.* avaient proposé que le Na était responsable de l'effet toxique observé lors d'ajouts de nutriments apportés sous forme de sel de sodium. Pour vérifier cela, des ajouts de Na sous forme de NaCl ont été réalisés. Ces résultats sont présentés dans la figure 28 et indiquent une inhibition de la FBA par le NaCl. Swapnil & Rai (2018) ont également mis en évidence la toxicité du NaCl et du Na₂SO₄ sur l'activité des cyanobactéries.

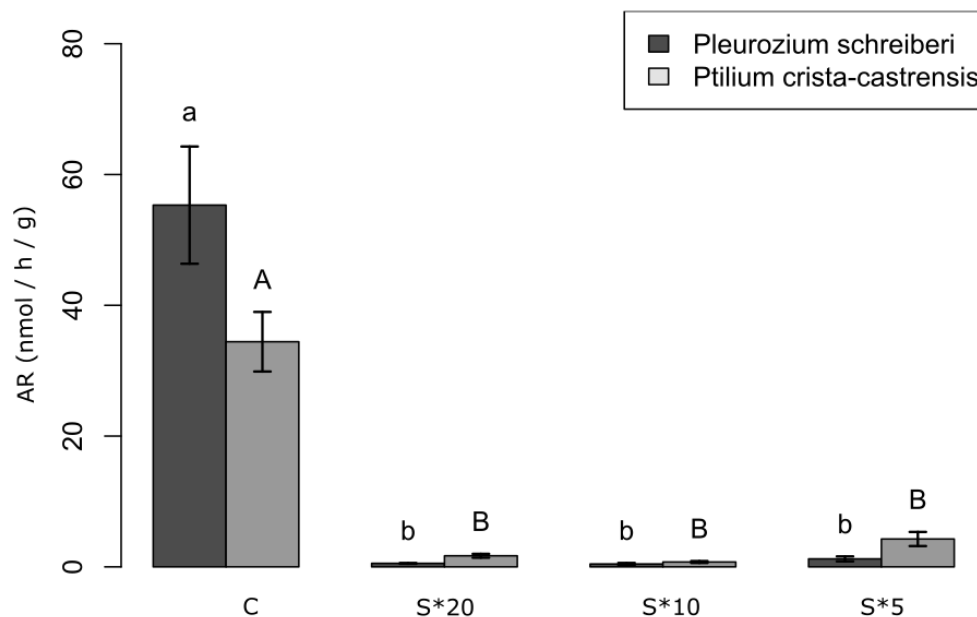


Figure 27 : Effet des ajouts de S en quantités 5, 10 et 20 fois supérieures à celles des mousses sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'août 2018. Les lettres minuscules indiquent les résultats statistiques pour l'espèce *Pleurozium schreiberi* et les lettres majuscules pour l'espèce *Ptilium crista-castrensis*. (Test statistique de Kruskal-Wallis). Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec $n = 8$.

Thomas & Apte (1984) ont montré que les cyanobactéries vivant dans des eaux douces et saumâtres ont une forte capacité à se protéger du NaCl. Cependant les espèces de cyanobactéries vivant dans les mousses sont différentes, et ne possèdent probablement pas une telle capacité. Dans le même article, il est également mentionné qu'en cas de stress hypersalin, la cyanobactérie réduit certaines de ces activités dont la FBA. Il est donc possible que nous observions ceci lors de nos ajouts. Le Na est également présent dans les solutions de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ appliquées lors des ajouts de P. La diminution de l'activité des Nase lors des ajouts de P pourraient donc également être lié au Na.

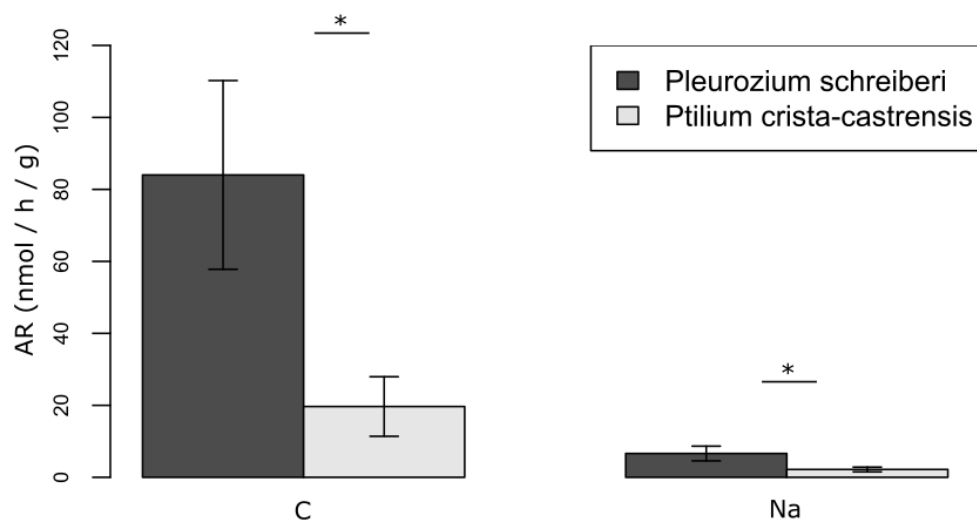


Figure 29: Effet des ajouts de Na sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'août 2018. C : traitement témoin, Na : traitement avec ajout de Na. (Test de Kruskal Wallis : * : $p < 0.05$). Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec $n = 8$.

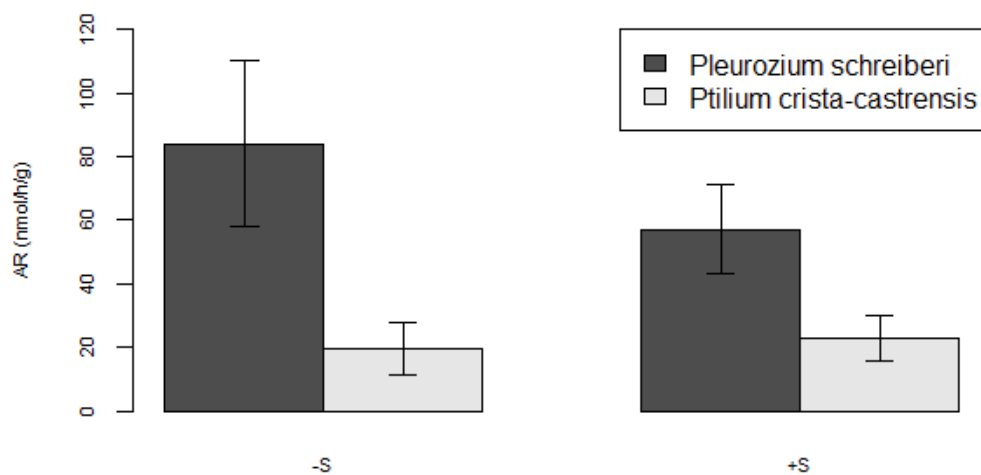


Figure 28 : Effet des ajouts de S en quantités 10 fois supérieures à celles des dépôts atmosphériques sur la FBA mesurée par ARA, sur deux espèces de mousses collectées sur le site de Tirasse au mois d'août 2018. -S : traitement témoin, +S : traitement avec ajout de S. (Test de Kruskal Wallis : Pas de différence significative). Les barres d'erreur sont calculées à partir de l'erreur type, avec $n = 8$.

CONCLUSION

La FBA réalisée par les cyanobactéries associées aux mousses est la principale source d'azote en milieu boréal québécois. Une meilleure compréhension des limitations de la FBA par les métaux est nécessaire afin d'améliorer la modélisation des réponses de la forêt boréale aux changements climatiques. Les chapitres précédents donnent une meilleure idée de la répartition des métaux au niveau des sols de la forêt boréale et en particulier au niveau des mousses. Les mousses sont un compartiment pauvre en métaux, mais riche en P, par rapport au reste du sol. Plus particulièrement, le contenu en Mo est inférieur à 200 ppb, qui est le seuil défini par Reed *et al.* (2013) et Darnajoux *et al.* (en préparation), pour la limitation de la FBA par le Mo dans les litières et les cyanolichens. Cette observation pourrait être une explication à la limitation de la FBA par le Mo en milieu boréal observée par Rousk *et al.*, 2016 et dans ce travail (Chapitre 4). Bien que la valeur seuil de Mo limitant la FBA réalisée par des cyanobactéries associées aux mousses reste à déterminer de manière plus précise, mes résultats suggèrent que la limitation en Mo pourrait être un phénomène répandu en forêt boréale. Cependant, l'hétérogénéité des réponses des mousses aux ajouts de Mo entre les sites, et surtout au court de la saison, laisse penser que le contenu total en Mo n'est pas un facteur suffisant pour prédire efficacement les limitations de la FBA par le Mo. Une étude sur le lien entre la réponse aux ajouts de Mo et la biodisponibilité du Mo pour les cyanobactéries permettrait d'affiner cette concentration seuil au-delà de laquelle la FBA est limitée dans les mousses. Cependant, aujourd'hui, ce type d'étude est limité par l'absence de méthode efficace pour estimer la disponibilité de Mo pour les cyanobactéries. La plupart des méthodes disponibles actuellement vise à estimer la disponibilité des métaux pour les plantes supérieures.

Deux autres points remarquables de ce travail sont le faible impact des variations de dépôts d'azote sur la distribution en Mo dans les mousses de la forêt boréale, et la validation de notre hypothèse 6 du Chapitre 3 montrant que la pompe à Mo mise en évidence en milieu tempéré (Wichard *et al.*, 2009) est absente en milieu boréal (Chapitre 3).

Contrairement aux régions plus anthropisées, la déposition atmosphérique d'origine anthropique n'influence pas de manière importante la composition élémentaire des mousses en forêt boréale québécoise. En effet, les concentrations en métaux lourds sont très faibles comparativement à d'autres

régions plus anthropisées (ex. Europe) (Harmens *et al.*, 2004). De plus, comme observé avec des lichens (Darnajoux *et al.*, 2015), les concentrations en métaux lourds évoluent très peu avec la latitude, suggérant que la majorité de la forêt boréale demeure vierge de contaminations et que l'impact anthropique se limite à la partie la plus méridionale du Québec. Les fortes similarités de composition élémentaire entre les mousses et la litière suggèrent que cette dernière serait une source importante de nutriments pour les mousses. Alternativement cela pourrait indiquer des sources locales similaires : pluviollessivat, sols ou dépositions naturelles (sèches et humides). Afin de mieux définir les sources potentielles de nutriments pour les mousses, des analyses plus poussées des pluviollessivats et dépositions sèches et humides pourraient être envisagées. La prochaine étape de ce travail devrait également être de comprendre comment les métaux sont transférés d'une matrice à l'autre, et notamment entre la litière et la mousse, leur composition similaire suggérant un transfert important. La remobilisation des nutriments contenus dans la litière en décomposition (sous la mousse) par la mousse reste à être élucidé. Les mousses ne possédant pas de système racinaire, d'autres mécanismes doivent être envisagés. Mon hypothèse serait une contribution des champignons. Les mousses sont très fortement colonisées par des champignons dont certaines espèces se situent à la fois dans les parties végétatives et en décomposition. Ces champignons pourraient contribuer au transfert de nutriments comme ils le font pour de nombreuses autres espèces végétales.

Le contenu en nutriments des mousses varie spatialement et temporellement. Il est difficile de relier ces variations de la composition des mousses (notamment en Mo) avec la FBA réalisée par les cyanobactéries en association avec les mousses (Chapitre 3). Cependant, il semble exister un effet espèce important : la limitation de la FBA par le Mo a été observée en fin de saison uniquement chez *Pleurozium schreiberi*. Ceci contribue à démontrer l'importance d'étudier la biodisponibilité du Mo, et non seulement le contenu total des mousses. En effet, la composition chimique, la morphologie et la physiologie des mousses influencent sans doute la biodisponibilité du Mo pour les fixateurs d'azote. Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes régulant la limitation de la FBA en nutriments, une étude comparative plus complète des propriétés des différentes espèces de mousses est nécessaire. La composition en nutriments des mousses pourrait également influencer la composition des communautés de fixateurs d'azote associés aux mousses. Ces variations de communautés pourraient être une explication aux variations spatiales et temporelles de FBA observées. Ininbergs *et al.* (2011) avaient d'ailleurs mis en

évidence une spécificité des communautés de fixateurs en fonction des espèces de mousses corrélée à des différences d'activité de FBA. Il serait donc intéressant d'étudier la composition des communautés de fixateurs d'azote en fonction des sites, de la période et des espèces de mousses considérés.

Les données rapportées par la revue de littérature de Dynarski & Houlton (2018) pour la limitation de la FBA par le P en forêt boréale ont été confirmées par mes résultats. Il n'est pas apparu de limitation de la FBA par le P. Au contraire, les ajouts de P semblent avoir un impact négatif sur la FBA (Chapitre 4). Les causes de cette diminution de la FBA après ajout de P, en particulier le rôle des champignons stimulés par les ajouts de P sur la dégradation des mousses, sont encore hypothétiques et il serait nécessaire de les étudier de manière plus approfondie. Les ajouts de Fe et S n'ont pas non plus démontré de limitation de la FBA. Une inhibition de la FBA a même été observée lorsque que les quantités de Fe et de S apportées étaient très importantes (Chapitre 4). Il est probable que, si les dépositions atmosphériques augmentent dans les régions étudiées plus au nord, la FBA y soit affectée de manière négative.

Si les besoins en azote venaient à augmenter dans le futur, nous pouvons émettre l'hypothèse que le P ne serait pas le premier élément limitant de la FBA, le Mo étant déjà l'élément limitant à certaines périodes de la saison de croissance. De plus, les quantités de P présentes dans les mousses sont bien supérieures à celles mesurées dans les milieux tropicaux où des limitations de la FBA par le P ont été observées.

BIBLIOGRAPHIE

- Ackermann K, Zackrisson O, Rousk J, Jones DL, Deluca TH, Ackermann K, Zackrisson O, Rousk J, Jones DL, Deluca TH. 2012. N₂ Fixation in Feather Mosses is a Sensitive Indicator of N Deposition in Boreal Forests. *Ecosystems* 15: 986–998.
- Anderson AJ, Spencer D. 1949. Molybdenum and sulphur in symbiotic nitrogen fixation. *Nature* 164: 273–274.
- Attiwill PM, Adams MA. 1993. Nutrient cycling in forests. *New Phytologist* 124: 561–582.
- Bargagli R, Brown DH, Nelli L. 1995. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution* 89: 169–175.
- Barron AR, Wurzburger N, Bellenger JP, Wright SJ, Kraepiel AML, Hedin LO. 2008. Molybdenum limitation of asymbiotic nitrogen fixation in tropical forest soils. *Nature Geoscience* 2: 42–45.
- Bay G, Nahar N, Oubre M, Whitehouse MJ, Wardle D a., Zackrisson O, Nilsson MC, Rasmussen U. 2013. Boreal feather mosses secrete chemical signals to gain nitrogen. *New Phytologist* 200: 54–60.
- Becker Scarpitta A, Bardat J, Lalanne A, Vellend M. 2017. Long-term community change : bryophytes are more responsive than vascular plants to nitrogen deposition and warming. *Journal of vegetation science*: 1–10.
- Beeck M Op De, Troein C, Peterson C, Persson P, Tunlid A, Tunlid A. 2018. Fenton reaction facilitates organic nitrogen acquisition by an ectomycorrhizal fungus.
- Berg T, Steinnes E. 1997. Use of mosses (*Hylocomium Splendens* and *Pleurozium Schreiberi*) as biomonitors of heavy metal depositions : from relative to absolute deposition values. *Environmental Pollution* 98: 61–71.
- Bindler R, Brannvall M-L, Renberg I. 1999. Natural lead concentration in pristine boreal forest soils and past pollution trends : a reference for critical load models. *Environ. Sci. Technol* 33: 3362–3367.
- Bishop PE, Premakumar R, Dean DR, Jacobson MR, Chisnell JR, Rizzo TM, Kopczynski J. 1984. Nitrogen fixation by *Azotobacter vinelandii* strains having deletions in structural genes for nitrogenase. *Sciences* 232: 92–94.

- Bonan GB, Shugart HH. 1989. Environmental Factors and Ecological Processes in Boreal Forests. *Ann. Rev. Ecol. Syst* 20: 1–28.
- Bond-Lamberty B, Gower ST. 2007. Estimation of stand-level leaf area for boreal bryophytes. *Oecologia* 151: 584–592.
- Brandt JP, Flannigan MD, Maynard DG, Thompson ID, Volney WJA. 2013. An introduction to Canada's boreal zone : ecosystem processes , health , sustainability , and environmental issues. *Environ. Rev* 21: 207–226.
- Campbell J, Rustad L, Boyer EW, Christopher S, Driscoll C, Fernandez I, Groffman P, Houle D, Kiebusch J, Magill A, *et al.* 2009. Consequences of climate change for biogeochemical cycling in forests of northeastern North America. *Canadian Journal of Forest Research* 39: 231–248.
- Canfield DE, Glazer AN, Falkowski PG. 2010. The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. *Science* 330: 192–196.
- Chapin FS, Miller PM, Billings WD, Coyne PI. 1980. Carbon and Nutrient Budgets and Their Control in Coastal Tundra. *An Arctic Ecosystem: the Coastal Tundra at Barrow, Alaska* 7: 458–482.
- Chapin FS, Oechel WC, Cleve K Van, Lawrence W, Chap FS, Oechel WC, Cleve K Van, Lawrence W. 1987. The Role of Mosses in the Phosphorus Cycling of an Alaskan Black Spruce Forest. *Oecologia* 74: 310–315.
- Chen J, Ferris H. 2000. Growth and nitrogen mineralization of selected fungi and fungal-feeding nematodes on sand amended with organic matter. *Plant and Soil* 218: 91–101.
- Cheng Q. 2008. Perspectives in biological nitrogen fixation research. *Journal of Integrative Plant Biology* 50: 786–798.
- Chisnell JR, Premakumar R, Bishop PE. 1988. Purification of a second alternative nitrogenase from a nifHDK deletion strain of *Azotobacter vinelandii*. *Journal of Bacteriology* 170: 27–33.
- Cleveland CC, Townsend AR, Schimel DS, Fisher H, Howarth RW, Hedin LO, Perakis SS, Latty EF, Von Fischer JC, Elseroad A, *et al.* 1999. Global patterns of terrestrial biological nitrogen (N₂) fixation in natural ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* 13: 623–645.

- Cornelissen JHC, Lang SI, Soudzilovskaia NA, During HJ. 2007. Comparative cryptogam ecology: A review of bryophyte and lichen traits that drive biogeochemistry. *Annals of Botany* 99: 987–1001.
- Couto JA, Fernandez JA, Aboal JR, Carballeira A. 2003. Annual variability in heavy-metal bioconcentration in moss : sampling protocol optimization. *Atmospheric Environment* 37: 3517–3527.
- D’Orangeville L, Houle D, Côté B, Duchesne L. 2014. Soil response to a 3-year increase in temperature and nitrogen deposition measured in a mature boreal forest using ion-exchange membranes. *Environmental Monitoring and Assessment* 186: 8191–8202.
- Darnajoux R, Constantin J, Miadlikowska J, Lutzoni F, Bellenger JP. 2014. Is vanadium a biometal for boreal cyanolichens? *New Phytologist* 202: 765–771.
- Darnajoux R, Lutzoni F, Miadlikowska J, Bellenger J-P. 2015. Determination of elemental baseline using peltigeralean lichens from Northeastern Canada (Québec): Initial data collection for long term monitoring of the impact of global climate change on boreal and subarctic area in Canada. *The Science of the total environment* 533: 1–7.
- Davey ML, Currah RS. 2006. Interactions between mosses (Bryophyta) and fungi. *Canadian Journal of Botany* 84: 1509–1519.
- Davey ML, Skogen MJ, Heegaard E, Halvorsen R, Kauserud H, Ohlson M. 2017. Host and tissue variations overshadow the response of boreal moss-associated fungal communities to increased nitrogen load. *Molecular Ecology* 26: 571–588.
- Davidson EA, Janssens IA. 2006. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature* 440: 165–73.
- Day MJ, Currah RS. 2011a. In vitro degradation of the moss *Hylocomium splendens* by three pleosporalean fungi. *Canadian Journal of Microbiology* 57: 382–391.
- Day MJ, Currah RS. 2011b. Role of selected dark septate endophyte species and other hyphomycetes as saprobes on moss gametophytes. *Botany* 89: 349–359.
- DeLuca TH, Boisvenue C. 2012. Boreal forest soil carbon: Distribution, function and modelling. *Forestry* 85: 161–184.

- DeLuca TH, Nilsson M-C, Zackrisson O. 2002a. Nitrogen mineralization and phenol accumulation along a fire sequence in northern Sweden. *Oecologia* 133: 206–214.
- DeLuca TH, Zackrisson O, Nilsson M-C, Sellstedt A. 2002b. Quantifying nitrogen-fixation in feather moss carpets of boreal forests. *Letters to Nature* 419: 917–920.
- Dentener F, Drevet J, Lamarque JF, Bey I, Eickhout B, Fiore AM, Hauglustaine D, Horowitz LW, Krol M, Kulshrestha UC, *et al.* 2006. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. *Global Biogeochemical Cycles* 20.
- Duchesne L, Houle D. 2006. Base cation cycling in a pristine watershed of the Canadian boreal forest. *Biogeochemistry* 78: 195–216.
- Duprè C, Stevens CJ, Ranke T, Bleeker A, Peppler-Lisbach C, Gowing DJG, Dise NB, Dorland E, Bobbink R, Diekmann M. 2010. Changes in species richness and composition in European acidic grasslands over the past 70 years: The contribution of cumulative atmospheric nitrogen deposition. *Global Change Biology* 16: 344–357.
- Dynarski KA, Houlton BZ. 2018. Nutrient limitation of terrestrial free-living nitrogen fixation. *New Phytologist* 2017: 1050–1061.
- Eady RR. 1996. Structure–Function Relationships of Alternative Nitrogenases. *Chemical Reviews* 96: 3013–3030.
- Flem B, Torgersen E, Englmaier P, Andersson M, Finne TE, Eggen O, Reimann C. 2018. Response of soil C- and O-horizon and terrestrial moss samples to various lithological units and mineralization in southern Norway. *Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis* 18: 252–263.
- Frego KA, Carleton TJ. 1995. Microsite conditions and spatial pattern in a boreal bryophyte community. *Can. J. Bot.* 73: 544–551.
- Galloway JN, Cowling EB. 2002. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Royal Swedish Academy of Sciences* 31: 64–71.
- Galloway JN, Dentener FJ, Capone DG, Boyer EW, Howarth RW, Asner GP, Cleveland CC, Green PA, Holland EA, Karl DM, *et al.* 2004. Nitrogen Cycles : Past , Present and Future. *Biogeochemistry* 70: 153–226.

- Galloway JN, Townsend AR, Erisman J, Bekunda M, Cai Z, Freney JR, Martinelli LA, Seitzinger SP, Sutton MA. 2008. Transformation of the Nitrogen Cycle : Recent Trends, Questions and potential solutions. *Science* 320: 889–893.
- García-Fernández I, Polo-López MI, Oller I, Fernández-Ibáñez P. 2012. Bacteria and fungi inactivation using Fe³⁺/sunlight, H₂O₂/sunlight and near neutral photo-Fenton: A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122: 20–29.
- Glime JM. 2017. NUTRIENT. Bryophyte Ecology. Volume 1. Physiological Ecology.
- Goulden ML, Wofsy SC, Harden JW, Trumbore S., Crill P., Gower ST, Fries T, Daube BC, Fan SM, Sutton DJ, *et al.* 1998. Sensitivity of Boreal Forest Carbon Balance to Soil Thaw. *Science* 279: 214–217.
- Gruber N, Galloway JN. 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature* 451: 293–296.
- Gundale MJ, Deluca TH, Nordin A. 2011. Bryophytes attenuate anthropogenic nitrogen inputs in boreal forests. *Global Change Biology* 17: 2743–2753.
- Gundale MJ, Gustafsson H, Nilsson M. 2009. The sensitivity of nitrogen fixation by a feathermoss – cyanobacteria association to litter and moisture variability in young and old boreal forests. *Can. J. For. Res.* 39: 2542–2549.
- Gundale MJ, Nilsson M, Bansal S, Ja A. 2012. The interactive effects of temperature and light on biological nitrogen fixation in boreal forests. : 453–463.
- Hardy RWF, Holsten RD, Jackson EK, Burns RC. 1968. The Acetylene - Ethylene Assay for N₂ Fixation : Laboratory and Field Evaluation. *Plant Physiol.* 43: 1185–1207.
- Harmens H, Buse A, Büker P, Norris D, Mills G, Williams B, Reynolds B, Ashenden T, Rühling A, Steinnes E. 2004. Heavy Metal Concentrations in European Mosses : 2000 / 2001 Survey. *Journal of Atmospheric Chemistry* 49: 425–436.
- Henry RBC, Edmunds MG, Koppen J. 2000. On the Cosmic Origins of Carbon and Nitrogen. *The Astrophysical Journal* 541: 660–674.
- Hobbie SE, Nadelhoffer KJ, Högberg P. 2002. A synthesis : The role of nutrients as constraints on carbon

balances in boreal and arctic regions. *Plant and Soil* 242: 163–170.

Houle D, Duchesne L, Boutin R. 2009. Effects of a spruce budworm outbreak on element export below the rooting zone: a case study for a balsam fir forest. *Annals of Forest Science* 66: 1–9.

Houle D, Marty C, Duchesne L. 2015. Response of canopy nitrogen uptake to a rapid decrease in bulk nitrate deposition in two eastern Canadian boreal forests. *Oecologia* 177: 29–37.

Houlton BZ, Wang Y-P, Vitousek PM, Field CB. 2008. A unifying framework for dinitrogen fixation in the terrestrial biosphere. *Nature* 454: 327–30.

Howard JB, Rees DC. 2006. How many metals does it take to fix N₂? A mechanistic overview of biological nitrogen fixation. *PNAS* 103: 17088–17093.

Hungate B a, Stiling PD, Dijkstra P, Johnson DW, Ketterer ME, Hymus GJ, Hinkle CR, Drake BG. 2004. CO₂ elicits long-term decline in nitrogen fixation. *Science (New York, N.Y.)* 304: 1291.

Ininbergs K, Bay G, Rasmussen U, Wardle DA, Nilsson MC. 2011. Composition and diversity of nifH genes of nitrogen-fixing cyanobacteria associated with boreal forest feather mosses. *New Phytologist* 192: 507–517.

Jean ME, Phalyvong K, Forest-Drolet J, Bellenger JP. 2013. Molybdenum and phosphorus limitation of asymbiotic nitrogen fixation in forests of Eastern Canada: Influence of vegetative cover and seasonal variability. *Soil Biology and Biochemistry* 67: 140–146.

Jia H-P, Quadrelli EA. 2014. Mechanistic aspects of dinitrogen cleavage and hydrogenation to produce ammonia in catalysis and organometallic chemistry: relevance of metal hydride bonds and dihydrogen. *Chem. Soc. Rev.* 43: 547–564.

Kaiser B, Gridley K, Ngaire Brady J, Phillips T, Tyerman S. 2005. The Role of Molybdenum in Agricultural Plant Production. *Annual of botany* 96: 745–754.

Karimian N, Cox FR. 1978. Absorption and extractibility of molybdenum in relation to some chemical properties of soil. *Soil sci. soc. am. j.* 42: 757–761.

Kauserud H, Mathiesen C, Ohlson M. 2008. High diversity of fungi associated with living parts of boreal forest bryophytes. *Botany* 86: 1326–1333.

- Korhonen J, Pihlatie M, Pumpanen J, Aaltonen H, Hari P, Levula J, Kieloaho A-J, Nikinmaa E, Vesala T, Ilvesniemi H. 2013. Nitrogen balance of a boreal Scots pine forest. *Biogeosciences* 10: 1083–1095.
- Kraepiel AML, Dere AL, Herndon EM, Brantley SL. 2015. Natural and anthropogenic processes contributing to metal enrichment in surface soils of central Pennsylvania. *Biogeochemistry* 123: 265–283.
- Kurz WA, Shaw CH, Boisvenue C, Stinson G, Metsaranta J, Leckie D, Stinson G, Neilson ET. 2013. Carbon in Canada ' s boreal forest — A synthesis. *Environ. Rev* 21: 260–292.
- Kuzyakov Y, Domanski G. 2000. Carbon input by plants into the soil . Review. *J. Plant Nutr. Soil. Sci* 163: 421–431.
- Lagerström A, Nilsson MC, Zackrisson O, Wardle DA. 2007. Ecosystem input of nitrogen through biological fixation in feather mosses during ecosystem retrogression. *Functional Ecology* 21: 1027–1033.
- Lamarque J, Kiehl JT, Brasseur GP, Butler T, Collins WD, Collins WJ, Granier C, Hauglustaine D, Hess PG, Holland EA, *et al.* 2005. Assessing future nitrogen deposition and carbon cycle feedback using a multimodel approach : Analysis of nitrogen deposition. *Journal of Geophysical Research* 110.
- Lee EJ, Kenkel N, Booth T. 1996. Atmospheric deposition of macronutrients by pollen in the boreal forest. *Ecoscience* 3: 304–309.
- Lindo Z, Gonzalez A. 2010. The bryosphere: An integral and influential component of the Earth's biosphere. *Ecosystems* 13: 612–627.
- Lindo Z, Nilsson MC, Gundale MJ. 2013. Bryophyte-cyanobacteria associations as regulators of the northern latitude carbon balance in response to global change. *Global Change Biology* 19: 2022–2035.
- Logan T, Charron I, Chaumont D, Houle D. 2011. *Atlas de scénarios climatiques pour la forêt québécoise*.
- Lupi C, Morin H, Deslauriers A, Rossi S, Houle D. 2013. Role of Soil Nitrogen for the Conifers of the Boreal Forest : A Critical Review. *Int. J. plant soil Sci.* 2: 155–189.
- Marty B. 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 313–314: 56–66.
- Meyer C, Díaz-de-quijano M, Monna F, Franchi M, Toussaint M-L, Gilbert D, Bernard N. 2017.

Characterisation and distribution of deposited trace elements transported over long and intermediate distances in north-east ... *Atmospheric Environment* 101: 286–293.

Raymond J, Siefert JL, Staples CR, Blankenship RE. 2004. The Natural History of Nitrogen Fixation. *Molecular Biology and Evolution* 21: 541–554.

Reed SC, Cleveland CC, Townsend AR. 2013. Relationships among phosphorus, molybdenum and free-living nitrogen fixation in tropical rain forests: Results from observational and experimental analyses. *Biogeochemistry* 114: 135–147.

Reimann C, Fabian K, Flem B, Andersson M, Filzmoser P, Englmaier P. 2018. Geosphere-biosphere circulation of chemical elements in soil and plant systems from a 100 km transect from southern central Norway. *Science of the Total Environment* 639: 129–145.

Reimann C, Flem B, Arnoldussen A, Englmaier P, Erik T, Koller F, Nordgulen Ø. 2008. The biosphere : A homogeniser of Pb-isotope signals. *Applied Geochemistry* 23: 705–722.

Rousk K, Degboe J, Michelsen A, Bradley R, Bellenger JP. 2016. Molybdenum and phosphorus limitation of moss-associated nitrogen fixation in boreal ecosystems. *New Phytologist* 214: 97–107.

Rousk K, DeLuca TH, Rousk J. 2013a. The Cyanobacterial Role in the Resistance of Feather Mosses to Decomposition-Toward a New Hypothesis. *PLoS ONE* 8: 4–9.

Rousk K, Jones DL, Deluca TH. 2013b. Moss-cyanobacteria associations as biogenic sources of nitrogen in boreal forest ecosystems. *Frontiers in Microbiology* 4: 1–10.

Rousk K, Jones DL, DeLuca TH. 2014. The resilience of nitrogen fixation in feather moss (*Pleurozium schreberi*)-cyanobacteria associations after a drying and rewetting cycle. *Plant and Soil* 377: 159–167.

Schoenau J., Stewart JW., Bettany J. 1989. Forms and Cycling of Phosphorus in Prairie and Boreal Forest Soils. *Biogeochemistry* 8: 223–237.

Scott DL, Bradley RL, Bellenger J, Houle D, Gundale MJ, Rousk K, Deluca TH. 2018. Anthropogenic deposition of heavy metals and phosphorus may reduce biological N₂ fixation in boreal forest mosses. *Science of the Total Environment* 630: 203–210.

Shimoyama K. 2004. Controls on evapotranspiration in a west Siberian bog. *Journal of Geophysical*

Research 109: D08111.

Sigurdsson BD, Medhurst JL, Wallin G, Eggertsson O, Linder S. 2013. Growth of mature boreal Norway spruce was not affected by elevated [CO₂] and/or air temperature unless nutrient availability was improved. *Tree Physiology* 33: 1192–1205.

Silvester WB. 1989. Molybdenum limitation of asymbiotic nitrogen fixation in forests of Pacific Northwest America. *Soil Biology and Biochemistry* 21: 283–289.

Smith S V. 1984. Phosphorus Versus Nitrogen Limitation in the Marine-Environment. *Limnology and Oceanography* 29: 1149–1160.

Smodiš B, Pignata ML, Saiki M, Cortés E, Bangfa N, Markert B, Nyarko B, Arunachalam J, Garty J, Vutchkov M, *et al.* 2004. Validation and application of plants as biomonitors of trace element atmospheric pollution - A Co-Ordinated effort in 14 countries. *Journal of Atmospheric Chemistry* 49: 3–13.

Soil Classification working group. 1998. *The Canadian System of Soil Classification* (NRC CNRC, Ed.).

Solga A, Burkhardt J, Zechmeister HG, Frahm J. 2005. Nitrogen content, ¹⁵N natural abundance and biomass of the two pleurocarpous mosses *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. and *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr. in relation to atmospheric nitrogen deposition. 134: 465–473.

Spuhler D, Andr??s Rengifo-Herrera J, Pulgarin C. 2010. The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12. *Applied Catalysis B: Environmental* 96: 126–141.

Ste-Marie C, Paré D. 1999. Soil, pH and N availability effects on net nitrification in the forest floors of a range of boreal forest stands. *Soil Biology and Biochemistry* 31: 1579–1589.

Steinnes E. 1995. A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *The Science of total environment* 161: 243–249.

Stüeken EE, Kipp MA, Koehler MC, Buick R. 2016. The evolution of Earth's biogeochemical nitrogen cycle. *Earth-Science Reviews* 160: 220–239.

Swapnil P, Rai AK. 2018. Physiological responses to salt stress of salt-adapted and directly salt (NaCl and NaCl + Na₂SO₄ mixture) -stressed cyanobacterium *Anabaena fertilissima*. *Protoplasma* 255: 963–

976.

Thomas J, Apte SK. 1984. Sodium requirement and metabolism in nitrogen-fixing cyanobacteria. *J. Biosci* 6: 771–794.

Thornley JHM, Cannell MGR. 2001. Soil Carbon Storage Response to Temperature: an Hypothesis. *Annals of Botany* 87: 591–598.

Touati D. 2000. Iron and oxidative stress in bacteria. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 373: 1–6.

Treseder KK. 2004. A meta-analysis of mycorrhizal responses to nitrogen , phosphorus , and atmospheric CO₂ in field studies. *New Phytologist* 164: 347–355.

Trusiak A, Treibergs LA, Kling GW, Cory RM. 2018. The Controls of Iron and Oxygen on Hydroxyl Radical (• OH) Production in Soils. *Soil systems* 3: 1–23.

Turetsky MR. 2003. The Role of Bryophytes in Carbon and Nitrogen Cycling. *The Bryologist* 106: 395–409.

Turetsky MR, Bond-Lamberty B, Euskirchen E, Talbot J, Frolking S, McGuire AD, Tuittila E. 2012. The resilience and functional role of moss in boreal and arctic ecosystems. *New Phytologist* 196: 49–67.

Unkovich M. 2013. Isotope discrimination provides new insight into biological nitrogen fixation. *New Phytologist* 198: 643–646.

Vissault S. 2016. Biogéographie et dynamique de la forêt tempérée nordique dans un contexte de changements climatiques.

Vitousek PM, Aber JD, Howarth RW, Likens GE, Matson PA, Schindler DW, Schlesinger WH, Tilman DG, Tilman DG. 1997. Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Sources and Consequences. *Ecological Applications* 7: 737–750.

Vitousek PM, Cassman K, Cleveland C, Crews T, Christopher B, Grimm NB, Howarth RW, Marino R, Martinelli L, Edward B, *et al.* 2002. Towards an Ecological Understanding of Biological Nitrogen Fixation. *Biochemistry* 57/58: 1–45.

Vitousek PM, Farrington H. 1997. Nutrient limitation and soil development: Experimental test of a biogeochemical theory. *Biogeochemistry* 37: 63–75.

- Vitousek PM, Howarth RW. 1991. Nitrogen Limitation on Land and in the Sea : How Can It Occur ? *Biogeochemistry* 13: 87–115.
- Wang YP, Law RM, Pak B. 2010. A global model of carbon, nitrogen and phosphorus cycles for the terrestrial biosphere. *Biogeosciences* 7: 2261–2282.
- Warshan D, Espinoza JL, Stuart RK, Richter RA, Kim S, Shapiro N, Woyke T, Kyrpides NC, Barry K, Singan V, *et al.* 2017. Feathermoss and epiphytic Nostoc cooperate differently : expanding the spectrum of plant – cyanobacteria symbiosis. *The ISME Journal* 11: 2821–2833.
- Weber KL, Wiersma GB. 1998. Trace element concentrations in mosses collected from a treated experimental forest watershed. *Toxicological and Environmental Chemistry* 65: 17–29.
- Wedepohl KH. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 1217–1232.
- Wichard T, Mishra B, Kraepiel a ML, Myneni S. 2008. Molybdenum speciation and bioavailability in soils. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72: A1019–A1019.
- Wichard T, Mishra B, Myneni SCB, Bellenger J-P, Kraepiel AML. 2009. Storage and bioavailability of molybdenum in soils increased by organic matter complexation. *Nature Geoscience* 2: 625–629.
- Wieder WR, Cleveland CC, Lawrence DM, Bonan GB. 2015. Effects of model structural uncertainty on carbon cycle projections: biological nitrogen fixation as a case study. *Environmental Research Letters* 10: 1–9.
- Winbourne JB, Brewer SW, Houlton BZ. 2017. Iron controls over di-nitrogen fixation in karst tropical forest. *Ecology* 98: 773–781.
- Wurzburger N, Bellenger JP, Kraepiel AML, Hedin LO. 2012. Molybdenum and phosphorus interact to constrain asymbiotic nitrogen fixation in tropical forests. *PLoS ONE* 7.
- Xu N, Braida W, Christodoulatos C, Chen J. 2013. A Review of Molybdenum Adsorption in Soils/Bed Sediments: Speciation, Mechanism, and Model Applications. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 22: 912–929.
- Zackrisson O, Deluca TH, Gentili F, Sellstedt A, Jaderlund A. 2009. Nitrogen fixation in mixed

Hylocomium splendens moss communities. *Oecologia* 160: 309–319.

Zackrisson O, Deluca TH, Nilsson M, Sellstedt A, Berglund LM. 2004. Nitrogen Fixation Increases with Successional Age in Boreal Forests. *Ecology* 85: 3327–3334.

¹ <https://plannord.gouv.qc.ca/fr/>, le 07/06/2018

² <https://en.wikipedia.org/wiki/Taiga>, le 07/05/2019

³ <http://www.nhm.ac.uk/our-science/our-work/sustainability/soils.html>, consulté le 11/04/2017

⁴ <https://plannord.gouv.qc.ca/fr/>, le 07/06/2018

⁵ <http://www.environnement.gouv.qc.ca/climat/donnees/OQcarte.asp>, le 10/10/2018

⁶ <https://geoegl.msp.gouv.qc.ca/igo/mffpecofor/?id=a7332e1cf4>, 07/05/2019

ANNEXE 1

Contenu en nutriments en ppm mesuré par ICP-MS dans les différentes parties des carottes de sol prélevées sur les différents sites du transect. Avec nd pour les valeurs non détectées par ICP-MS, M qui correspond aux mousses, F pour l'horizon de fermentation des sols, H pour l'humus des sols, 0-20, 20-40 et 40-60, les différentes parties de l'horizon minéral définies dans la partie 2.1.1. Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 répliques \pm SD

La Flamme							Simoncouche					
Horizon	M	F	H	0-20	20-40	40-60	M	F	H	0-20	20-40	40-60
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Na	82 \pm 4	70 \pm 29	64 \pm 14	248 \pm 94	249 \pm 128	225 \pm 82	46 \pm 1	61 \pm 1	62 \pm 1	70 \pm 50	75 \pm 54	44
Mg	505 \pm 33	270 \pm 15	249 \pm 5	528 \pm 155	736 \pm 122	823 \pm 110	769 \pm 15	493 \pm 101	430 \pm 164	717 \pm 886	976 \pm 1157	1451
Al	672 \pm 67	3000 \pm 2615	3863 \pm 3133	6216 \pm 1377	11299 \pm 5067	13529 \pm 6834	360 \pm 105	1413 \pm 190	2182 \pm 1248	4045 \pm 3366	5772 \pm 5158	7804
P	182 4 \pm 230	1449 \pm 391	1551 \pm 505	1573 \pm 166	2683 \pm 545	2620 \pm 314	1278 \pm 16	721 \pm 178	770 \pm 115	298 \pm 243	583 \pm 656	866
K	3577 \pm 246	620 \pm 137	542 \pm 120	440 \pm 121	381 \pm 51	356 \pm 45	2364 \pm 51	615 \pm 368	519 \pm 162	229 \pm 196	285 \pm 104	291
Ca	5885 \pm 49	2358 \pm 1516	2117 \pm 1559	1748 \pm 661	3577 \pm 604	4126 \pm 169	5532 \pm 1189	3097 \pm 1002	2298 \pm 2088	980 \pm 785	1133 \pm 611	959
Sc	0,19 \pm 0,04	0,69 \pm 0,60	0,76 \pm 0,46	1,3 \pm 0,12	2,0 \pm 0,60	2,24 \pm 0,68	0,15 \pm 0,03	0,43 \pm 0,14	0,87 \pm 0,66	1,0 \pm 0,66	1,4 \pm 0,9	1,64
Ti	29 \pm 14	104 \pm 93	117 \pm 79	450 \pm 81	388 \pm 88	347 \pm 13	20 \pm 7	89 \pm 10	200 \pm 134	1330 \pm 694	1698 \pm 891	1101
V	1,26 \pm 0,29	4,33 \pm 2,35	5,3 \pm 2,5	23 \pm 1,18	33 \pm 6	33 \pm 5	0,90 \pm 0,26	3,1 \pm 0,39	4,8 \pm 2,4	17 \pm 19	22 \pm 24	27,

Cr	1,21 ± 0,53	2,35 ± 1,14	2,8 ± 1,7	3,1 ± 0,26	4,4 ± 1,0	4,6 ± 0,98	0,60 ± 0,08	1,6 ± 0,18	2,3 ± 0,81	6 ± 7	10 ± 12	13,00
Mn	649 ± 7	164 ± 164	139 ± 156	79 ± 42	122 ± 49	123 ± 49	587 ± 307	104 ± 7	78 ± 59	50 ± 25	71 ± 18	48
Fe	735 ± 191	2601 ± 2481	3414 ± 3067	14928 ± 2024	23922 ± 5363	22884 ± 2385	401 ± 113	1643 ± 323	3093 ± 2161	9554 ± 5505	16753 ± 9747	24907
Co	0,30 ±0,17	0,91 ± 0,70	1,1 ± 0,38	1,4 ± 0,42	2,3 ± 0,28	2,5 ± 0,51	0,18 ± 0,06	0,50 ± 0,08	0,57 ± 0,16	0,76 ± 0,55	1,27 ± 0,69	1,45
Ni	7,72 ± 8,75	3,0 ± 0,52	3,5 ± 0,97	11 ± 3,5	12 ± 3,6	12 ± 3	1,8 ± 0,21	2,8 ± 0,57	3,2 ± 0,2	1,5 ±1,8	3,62 ± 4,69	4,99
Cu	5,86 ± 0,41	8,5 ± 2,3	5,7 ± 0,53	0,99 ± 0,16	1,2 ± 0,46	1,3 ± 0,34	4,7 ± 0,50	3,9 ± 0,01	3,7 ± 0,82	1,4 ± 1,0	2,05 ± 2,01	2,62
Zn	60 ± 3,3	51 ± 13	51 ± 16	17 ± 3,0	25 ± 8,0	29 ± 9,0	62 ± 6	52 ± 2	42 ± 14	8,2 ± 4,4	11 ± 7	12
As	Nd	1,1 ± 0,81	1,5 ± 0,94	0,74	Nd	Nd	0,21 ± 0,7	0,59 ± 0,02	1,1 ± 0,57	0,59 ± 0,52	0,89 ± 1,22	1,07
Mo	0,14 ± 0,02	0,55 ± 0,38	0,64 ± 0,34	0,69 ± 0,15	0,91 ± 0,04	0,85 ± 0,11	0,09 ± 0,03	0,23 ± 0,01	0,48 ± 0,3	0,23 ± 0,09	0,34 ± 0,25	0,42
Ag	Nd	0,22 ± 0,10	0,42 ± 0,064	Nd	Nd	0,47	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Cd	0,22 ± 0,017	0,34 ± 0,068	0,41 ± 0,024	0,047± 0,015	0,06 ± 0,02	0,053± 0,019	0,12 ± 0,015	0,25 ± 0,026	0,27 ± 0,09	0,062± 0,055	0,067± 0,055	0,056
Sb	0,11 ± 0,026	0,35 ± 0,079	0,37 ± 0,16	0,020± 0,011	0,012± 0,003	0,011± 0,003	0,081± 0,029	0,18 ± 0,031	0,23 ± 0,009	0,019± 0,002	0,007± 0,004	0,020
Ba	53 ± 13	57 ± 9	69 ± 10	21 ± 5	21 ± 3	19 ± 1	46 ± 1	39 ± 6	39 ± 6	11 ± 3	16 ± 9	23
W	0,056± 0,041	0,088± 0,023	0,073± 0,013	0,022± 0,005	0,03 ± 0,009	0,034± 0,008	0,089± 0,015	0,075± 0,009	0,06 ± 0,03	0,014± 0,009	0,013± 0,009	0,020
Tl	0,12 0,009	0,086± 0,034	0,08 ± 0,018	0,020± 0,004	0,022± 0,006	0,021± 0,004	0,079± 0,014	0,069± 0,022	0,085± 0,051	0,037± 0,028	0,04 ± 0,02	0,030

Pb	14 ± 6,2	34 ± 13	52 ± 28	4,3 ± 0,83	3,3 ± 0,76	2,6 ± 0,41	2,3 ± 0,051	19 ± 1,2	31 ± 21	7,9 ± 3,4	8,8 ± 5,8	7,6
-----------	----------	---------	---------	------------	------------	------------	-------------	----------	---------	-----------	-----------	-----

Horizon	La Tuque						Lac Bouchette					
	M	F	H	0-20	20-40	40-60	M	F	H	0-20	20-40	40-60
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Na	50 ± 16	75 ± 50	65 ± 33	146 ±96	122 ± 29	162	41 ± 9	49 ± 31	45 ± 26	48 ± 12	53 ± 22	38
Mg	1365 ± 197	855 ± 180	556 ± 213	1871 ± 980	1835 ± 191	2754	696 ± 203	479 ± 128	449 ± 359	128 ± 98	482 ± 412	318
Al	970 ± 665	1865 ± 6	2500 ± 356	11597 ± 4315	14286 ± 5789	10515	416 ± 156	851 ± 448	1276 ± 365	1006 ± 741	7097 ± 6024	9282
P	1501 ± 390	1104 ± 284	606 ± 257	1550 ± 1109	1115 ± 785	1408	1037 ± 150	894 ± 40	662 ± 380	35 ± 20	186 ± 261	352
K	2956 ± 982	808 ± 251	381 ± 213	312 ± 108	381 ± 81	672	2011 ± 1197	981 ± 283	643 ± 342	109 ± 39	138 ± 28	128
Ca	6721 ± 2585	6031 ± 4383	2482 ± 1842	1801 ± 854	1501 ± 315	2356	6704 ± 3611	4655 ± 2149	3571 ± 4122	332 ± 281	465 ± 347	447
Sc	0,35 ± 0,20	0,69 ± 0,18	0,77 ± 0,23	1,9 ± 0,61	2,4 ± 0,54	2,47	0,15 ± 0,09	0,29 ± 0,20	0,36 ± 0,15	0,23 ± 0,17	1,0 ± 0,93	0,99
Ti	159 ± 136	240 ± 102	517 ± 264	1318 ± 344	1087 ± 139	1063	38 ± 26	107 ± 80	170 ± 107	517 ± 350	809 ± 327	396
V	4,1 ± 4,9	7,4 ± 1,2	16 ± 7	48 ± 6	41 ± 5	47,80	1,09 ± 0,57	2,4 ± 1,5	3,7 ± 0,53	6,8 ± 3,7	26 ± 8	16,15
Cr	1,5 ± 1,1	2,76 ± 0,58	3,8 ± 1,1	12 ± 1,7	12 ± 1,9	16,20	0,55 ± 0,17	1,02 ± 0,54	1,3 ± 0,28	1,1 ± 1,01	5,4 ± 3,5	5,47
Mn	448 ± 64	526 ± 708	73 ± 35	100 ± 35	93 ± 29	149	700 ± 162	597 ± 268	133 ± 170	14 ± 6	50 ± 67	109
Fe	2280 ± 2117	3733 ± 1110	7743 ± 2309	29585 ± 2036	25145 ± 1755	28514	622 ± 338	1520 ± 1237	1692 ± 41	1234 ± 608	13006 ± 6067	11433
Co	0,62 ± 0,42	1,6 ± 0,80	1,2 ± 0,45	2,8 ± 1,0	3,1 ± 0,49	4,94	0,36 ± 0,41	0,60 ± 0,39	0,75 ± 0,49	0,26 ± 0,09	1,1 ± 1,2	0,85

Ni	2,1 ± 1,2	3,9 ± 0,51	2,7 ± 1,5	4,4 ± 1,8	4,0, ± 0,66	6,94	1,17 ± 0,17	1,6 ± 0,47	2,2 ± 0,84	0,36 ± 0,13	1,6 ± 1,7	1,13
Cu	5,16 ± 1,51	7,4 ± 2,6	4,6 ± 3,9	4,0 ± 0,78	4,4 ± 0,44	4,96	3,89 ± 1,27	4, ± 0,648	4,9 ± 0,65	0,55 ± 0,34	1,1 ± 0,71	0,75
Zn	55 ± 3	48 ± 28	14 ± 9	21 ± 7	24 ± 5	31	52 ± 16	52 ± 11	38 ± 12	3 ± 1	12 ± 8	10
As	0,42 ± 0,31	1,3 ± 1,3	1,4 ± 0,03	0,86 ± 0,13	0,42 ± 0,14	0,29	0,14 ± 0,02	0,31 ± 0,08	0,73 ± 0,72	0,15 ± 0,08	0,27 ± 0,11	0,18
Mo	0,24 ± 0,24	0,58 ± 0,45	0,60 ± 0,42	0,93 ± 0,85	0,97 ± 0,55	0,48	0,08 ± 0,02	0,15 ± 0,06	0,37 ± 0,19	0,19 ± 0,20	0,52 ± 0,52	0,20
Ag	0,017 ± 0,019	0,044 ± 0,036	0,05 ± 0,06	0,028	0,017 ± 0,009	nd	Nd	0,030 ± 0,026	0,045 ± 0,071	0,023	0,017 ± 0,032	0,007
Cd	0,16 ± 0,076	0,40 ± 0,32	0,16 ± 0,09	0,06 ± 0,017	0,032 ± 0,013	0,059	0,13 ± 0,026	0,25 ± 0,053	0,40 ± 0,31	0,022 ± 0,015	0,044 ± 0,040	0,017
Sb	0,15 ± 0,07	0,30 ± 0,22	0,19 ± 0,14	0,048 ± 0,031	0,027 ± 0,012	0,003	0,054 ± 0,007	0,093 ± 0,015	0,14 ± 0,073	0,013 ± 0,005	0,021 ± 0,010	0,008
Ba	71 ± 34	111 ± 89	59 ± 54	19 ± 8	17 ± 1	29	111 ± 62	129 ± 48	213 ± 135	25 ± 35	24 ± 22	6
W	0,045 ± 0,015	0,070 ± 0,003	0,04 ± 0,03	0,045 ± 0,013	0,045 ± 0,045	0,039	0,028 ± 0,006	0,039 ± 0,014	0,025 ± 0,013	0,009 ± 0,004	0,020 ± 0,016	0,010
Tl	0,094 ± 0,025	0,10 ± 0,04	0,033 ± 0,013	0,037 ± 0,014	0,041 ± 0,010	0,039	0,086 ± 0,038	0,12 ± 0,10	0,058 ± 0,034	0,014 ± 0,005	0,029 ± 0,006	0,020
Pb	6,8 ± 8,2	25 ± 15	23 ± 17	4,1 ± 1,2	2,7 ± 0,39	1,4	1,7 ± 0,63	4,5 ± 2,6	16 ± 20	3,7 ± 1,7	3,3 ±1,2	1,9

Horizon	Tirasse						Lac France					
	M	F	H	0-20	20-40	40-60	M	F	H	0-20	20-40	40-60
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Na	31 ± 11	37 ± 15	41 ± 23	139 ± 7	144 ± 24	222 ± 1	26 ± 8	31 ± 6	35 ± 26	74 ± 20	65 ± 26	90
Mg	624 ± 375	296 ± 175	233 ± 162	766 ± 208	1011 ± 170	1497 ± 86	1143 ± 462	809 ± 219	1404 ± 1428	4341 ± 2255	4074 ± 1236	6052
Al	229 ± 105	389 ± 183	1067 ± 672	9379 ± 4215	14050 ± 4238	11675 ± 2407	169 ± 40	1013 ± 674	2469 ± 3056	7760 ± 1817	6391 ± 5175	16298
P	1057 ± 637	610 ± 325	457 ± 300	567 ± 204	715 ± 58	539 ± 34	935 ± 362	1007 ± 257	526 ± 80	362 ± 115	504 ± 253	430
K	3242 ± 1953	1403 ± 1082	959 ± 994	245 ± 180	287 ± 212	328 ± 22	2335 ± 966	1205 ± 409	633 ± 236	387 ± 60	1078 ± 1209	486
Ca	3358 ± 2153	1661 ± 1222	981 ± 924	1181 ± 95	1542 ± 783	2408 ± 263	6348 ± 5414	6917 ± 6804	2508 ± 1115	1427 ± 715	5200 ± 6375	2326
Sc	0,13 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,18 ± 0,11	1,5 ± 0,34	2,2 ± 0,47	2,5 ± 0,17	0,06 ± 0,01	0,27 ± 0,14	0,58 ± 0,58	1,4 ± 0,45	1,2 ± 0,79	2,69
Ti	9 ± 5	18 ± 9	50 ± 38	804 ± 182	871 ± 135	778 ± 164	7 ± 4	49 ± 37	574 ± 910	1168 ± 63	822 ± 714	1374
V	0,43 ± 0,21	0,87 ± 0,45	2,1 ± 1,4	24 ± 8,3	27 ± 5,1	21 ± 4,3	0,36 ± 0,12	2,5 ± 2,01	26 ± 41	54 ± 14	41 ± 44	44,75
Cr	0,64 ± 0,45	0,61 ± 0,31	1,6 ± 1,2	11 ± 2,9	16 ± 1,8	16 ± 2,1	0,33 ± 0,10	1,9 ± 1,6	8,0 ± 11	34 ± 11	25 ± 21	62,94
Mn	530 ± 337	168 ± 118	29 ± 21	46 ± 7	57 ± 23	85 ± 8	575 ± 469	839 ± 971	65 ± 61	159 ± 35	286 ± 136	212
Fe	239 ± 117	311 ± 152	793 ± 543	10478 ± 3668	13222 ± 3220	10779 ± 2776	171 ± 45	1140 ± 862	6974 ± 10787	24768 ± 3606	18216 ± 16427	41621
Co	0,10 ± 0,06	0,21 ± 0,16	0,39 ± 0,19	1,4 ± 0,11	1,9 ± 0,17	2,8 ± 0,34	0,51 ± 0,16	1,0 ± 0,49	1,8 ± 1,81	5,4 ± 2,2	4,0 ± 3,09	8,30

Ni	1,7 ± 0,97	2,4 ± 1,5	3,7 ± 2,7	3,2 ± 0,52	4,2 ± 0,29	5,9 ± 0,54	1,1 ± 0,06	3,3 ± 1,5	3,8 ± 2,4	12 ± 6,8	9,7 ± 7,9	18,80
Cu	4,1 ± 3,0	34 ± 27	47 ± 41	3,3 ± 0,59	3,7 ± 0,66	5,2 ± 1,8	4,3 ± 0,18	9,3 ± 8,9	6,9 ± 2,0	7,4 ± 5,1	8,0 ± 3,9	18,68
Zn	32 ± 18	41 ± 20	43 ± 16	8 ± 0,1	10 ± 1	13 ± 1	62 ± 32	111 ± 42	45 ± 24	46 ± 4	48 ± 4	70
As	0,28 ± 0,12	Nd	0,92 ± 0,46	0,54 ± 0,11	0,52 ± 0,15	0,31 ± 0,05	0,14 ± 0,04	1,0 ± 1,2	1,7 ± 0,98	2,8 ± 0,88	2,0 ± 1,1	3,6
Mo	0,05 ± 0,03	0,09 ± 0,0	0,24 ± 0,15	0,18 ± 0,05	0,32 ± 0,24	0,17 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,31 ± 0,26	0,27 ± 0,17	0,38 ± 0,07	0,31 ± 0,07	0,35
Ag	Nd	0,50 ± 0,37	0,27 ± 0,28	Nd	Nd	Nd	Nd	0,93 ± 0,92	0,60 ± 0,56	0,14 ± 0,16	0,18 ± 0,13	0,38
Cd	0,084 ± 0,053	0,18 ± 0,09	0,51 ± 0,40	0,043 ± 0,004	0,037 ± 0,001	0,030 ± 0,005	0,30 ± 0,16	0,85 ± 0,37	0,58 ± 0,47	0,13 ± 0,087	0,21 ± 0,05	0,20
Sb	0,051 ± 0,019	0,10 ± 0,054	0,25 ± 0,25	0,011 ± 0,002	0,014 ± 0,001	Nd	0,10 ± 0,10	0,29 ± 0,21	0,28 ± 0,28	0,031 ± 0,007	0,074 ± 0,046	nd
Ba	19 ± 12	19 ± 10	49 ± 31	14 ± 5	13 ± 3	13 ± 1,0	33 ± 23	75 ± 15	39 ± 37	19 ± 2	25 ± 3	21
W	0,53 ± 0,49	Nd	0,052 ± 0,04	0,18 ± 0,14	0,17 ± 0,11	0,18 ± 0,10	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	nd
Tl	0,060 ± 0,025	0,10 ± 0,067	0,065 ± 0,053	0,014 ± 0,002	0,017 ± 0,004	0,013 ± 0,005	0,055 ± 0,057	0,17 ± 0,09	0,044 ± 0,015	0,045 ± 0,011	0,058 ± 0,015	0,075
Pb	1,5 ± 1,0	7,6 ± 3,8	33 ± 19	2,1 ± 0,59	2,3 ± 0,22	1,3 ± 0,23	1,0 ± 0,30	27 ± 35	21 ± 23	7,5 ± 1,2	9,6 ± 5,3	10

Lac Albanel						
Horizon	M	F	H	0-20	20-40	40-60
	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
Na	51 ± 23	32 ± 8	37 ± 12	47 ± 12	50 ± 18	47
Mg	2493 ± 428	1973 ± 1354	3451 ± 2497	3545 ± 4869	3308 ± 3257	1115
Al	1058 ± 540	697 ± 446	4367 ± 3669	4279 ± 3612	4736 ± 2310	15341
P	811 ± 65	619 ± 135	860 ± 488	162 ± 133	241 ± 227	175
K	2963 ± 1006	981 ± 209	289 ± 81	211 ± 128	291 ± 111	263
Ca	8750 ± 3340	6271 ± 6923	14241 ± 11799	1491 ± 1223	1497 ± 1227	524
Sc	0,33 ± 0,18	0,19 ± 0,09	1,5 ± 1,3	1,16 ± 0,99	0,95 ± 0,71	1,00
Ti	109 ± 64	43 ± 29	136 ± 92	429 ± 249	497 ± 67	807
V	3,3 ± 2,0	2,0 ± 1,3	4,9 ± 3,1	11 ± 6,6	19 ± 3,5	24,42
Cr	2,2 ± 1,2	1,2 ± 0,78	4,6 ± 2,8	10 ± 10	11 ± 7,7	14,01
Mn	825 ± 718	340 ± 345	978 ± 1457	163 ± 144	382 ± 334	228
Fe	3035 ± 1781	1474 ± 834	5178 ± 3729	9358 ± 7828	13686 ± 7340	23834
Co	0,81 ± 0,51	0,42 ± 0,28	1,6 ± 2,0	2,3 ± 2,5	2,67 ± 2,32	1,98
Ni	3,0 ± 0,96	2,0 ± 0,77	3,9 ± 1,9	4,3 ± 4,9	5,4 ± 4,10	3,61
Cu	7,0 ± 3,0	6,2 ± 2,3	7,7 ± 3,9	1,16 ± 0,60	1,5 ± 0,9	2,71
Zn	58 ± 9	42 ± 12	25 ± 2	13 ± 9	16 ± 11	15
As	0,79 ± 0,13	0,80 ± 0,41	2,1 ± 1,1	0,60 ± 0,13	1,6 ± 1,1	1,1
Mo	0,22 ± 0,02	0,33 ± 0,20	0,63 ± 0,42	0,20 ± 0,07	0,47 ± 0,29	0,24
Ag	0,058 ± 0,072	0,097 ± 0,075	0,51 ± 0,610	0,039 ± 0,033	Nd	0,007
Cd	0,16 ± 0,027	0,44 ± 0,28	0,70 ± 0,61	0,057 ± 0,040	0,047 ± 0,015	0,15

Sb	$0,095 \pm 0,003$	$0,16 \pm 0,069$	$0,23 \pm 0,11$	$0,018 \pm 0,002$	$0,025 \pm 0,009$	0,020
Ba	30 ± 5	18 ± 6	51 ± 13	17 ± 2	20 ± 6	29
W	$0,087 \pm 0,016$	$0,054 \pm 0,040$	$0,047 \pm 0,023$	$0,032 \pm 0,016$	$0,051 \pm 0,031$	0,034
Tl	$0,082 \pm 0,049$	$0,083 \pm 0,059$	$0,11 \pm 0,097$	$0,029 \pm 0,016$	$0,038 \pm 0,010$	0,048
Pb	$4,0 \pm 0,63$	14 ± 11	28 ± 78	$3,4 \pm 1,0$	$4,0 \pm 0,88$	9,3

ANNEXE 2

Coefficients de transfert calculés à partir des carottes de sol prélevées à Tirasse, voir partie 2,5,2 pour les calculs, Les valeurs rapportées sont la moyenne de 3 répliques \pm SD,

	L	M	F	H	H	0-20
Na	12	25 \pm 6	12 \pm 3,9	6,8 \pm 0,75	0,75	0
Mg	25	70 \pm 45	11 \pm 2,5	5,9 \pm 5,8	5,8	0
Al	0,20	1,2 \pm 0,80	1,1 \pm 1,0	1,3 \pm 1,0	1,0	0
P	55	169 \pm 97	52 \pm 49	20 \pm 1	11	0
K	9885	6949 \pm 10004	714 \pm 1084	251 \pm 348	348	0
Ca	425	351 \pm 124	56 \pm 33	25 \pm 18	18	0
Sc	nd	Nd	Nd	2,6 \pm 1,2	1,2	0
V	0,25	0,73 \pm 0,10	0,82 \pm 0,35	0,63 \pm 0,02	0,02	0
Cr	1,3	4,3 \pm 3,2	1,6 \pm 0,7	1,5 \pm 0,88	0,88	0
Mn	456	1046 \pm 588	91 \pm 68	14 \pm 12	12	0
Fe	0,23	1,2 \pm 0,14	0,84 \pm 0,51	0,81 \pm 0,38	0,38	0
Co	4,4	9,8 \pm 11	4,9 \pm 2,0	5,5 \pm 1,0	1,0	0
Ni	298	46 \pm 30	28 \pm 3	23 \pm 12	12	0
Cu	108	127 \pm 73	679 \pm 470	411 \pm 305	305	0
Zn	225	341 \pm 170	206 \pm 94	127 \pm 20	20	0
As	nd	Nd	30 \pm 15	36 \pm 2	2	0

Mo	12	$20 \pm 6,1$	$22 \pm 3,4$	23 6,4	6,4	0
Ag	25	Nd	Nd	108 54	54	0
Cd	105	128 ± 58	190 ± 72	196 ± 74	74	0
Sb	206	382 ± 171	466 ± 67	458 ± 83	83	0
Ba	54	96 ± 25	56 ± 11	73 ± 20	20	0
W	108786	Nd	212 ± 70	Nd	nd	0
Tl	130	272 ± 56	166 ± 131	62 ± 51	51	0
Pb	41	42 ± 17	180 ± 12	233 ± 35	35	0